

Камчатский государственный технический университет

А.Я. Исаков

Молекулярная физика и термодинамика

Руководство по самостоятельной работе

Петропавловск-Камчатский
2007

УДК 50(075.8)
ББК 20я73
И85

Рецензенты:

А.Н. Шулюпин,
доктор технических наук, заведующий кафедрой физики
Камчатского государственного технического университета

В.И. Короченцев,
доктор физико-математических наук, профессор,
заведующий кафедрой гидроакустики
Дальневосточного государственного технического университета
им. В.В. Куйбышева

Исаков А.Я.

И85 Молекулярная физика и термодинамика. Руководство по самостоятельной работе: – Петропавловск-Камчатский: КамчатГТУ, 2007. – 343 с.

Программа изучения курса физики предусматривает самостоятельную работу студентов, которая заключается, в основном, в приобретении навыков практического использования физических законов при решении задач. Умение применять приобретенные физические знания является основной целью изучения любой дисциплины университетской образовательной программы, физика здесь не является исключением.

В разделах университетского курса физики, посвящённых молекулярной физике и термодинамике, по сути, изучается движение на микроуровне, где характерные размеры и массы, движущихся объектов составляют примерно 10^{-10} м и 10^{-27} кг. Столь малые размеры и массы движущихся объектов, а так же невообразимое количество одновременно движущихся объектов многие методы, развитые в рамках классической механики сделали малоэффективными или не применимыми вообще.

Молекулярная физика и термодинамика рассматривают макроскопические процессы, происходящие в телах, как следствие их структурного устройства. Молекулярная физика в основу своей методики исходит из представления об атомном и молекулярном строении вещества, а термодинамика, основываясь на аксиоматических методах, использует в своей основе экспериментальные факты, которые обобщены в виде специальных начал.

Эта книга, посвященная физическим основам законов теплового движения атомов и молекул, адресована всем тем, кто по роду своих занятий или из любопытства пытается разобратся в окружающих нас процессах. Развитые в пособии по самостоятельной работе теоретические и экспериментальные подходы могут оказаться полезными не толь ко при изучении курса физики студентами и курсантами очной и заочной форм обучения, но и при изучении целого ряда специальных дисциплин.

УДК 50(075.8)
ББК 20я73

ISBN 978–5–328–00133–5

© КамчатГТУ, 2007
© Исаков А.Я., 2007

Оглавление

1. Основы молекулярно-кинетической теории	
1.1. Исторический экскурс	5
1.2. Вводные замечания	13
1.3. Атомы и молекулы	18
1.4. Примеры определения характеристик атомов и молекул	23
1.5. Температура	33
1.6. Основные положения молекулярно-кинетической теории	37
1.7. Основное уравнение кинетической теории газов	40
1.8. Примеры применения уравнений молекулярно-кинетической теории	44
2. Распределение молекул по скоростям и координатам	
2.1. Закономерности в мире хаоса	63
2.2. Распределение молекул по скоростям	68
2.3. Особенные скорости молекул	72
2.4. Опытная проверка распределения Максвелла	75
2.5. Распределение молекул по координатам	77
2.6. Распределение Максвелла – Больцмана	79
2.7. Примеры определения скоростей и энергий молекул	80
3. Явления переноса в газах	
3.1. Столкновение молекул	104
3.2. Диффузия	110
3.3. Внутреннее трение в газах	112
3.4. Теплопроводность	114
3.5. Теплопроводность газов	118
3.6. Уравнение теплопроводности	121
3.7. Выравнивание температур	124
3.8. Закон охлаждения Ньютона	126
3.9. Примеры явлений переноса	127
4. Первое начало термодинамики	
4.1. Принцип эквивалентности	152
4.2. Первое начало термодинамики	157
4.3. Процессы изменения состояния	161
4.4. Термические коэффициенты	163
4.5. Теплоёмкость	166
4.6. Теплоёмкость в классической физике	168
4.7. Границы применимости классической теории теплоёмкости	170
4.8. Элементы квантовой теории теплоёмкости	172
4.9. Уравнение адиабаты идеального газа	179
4.10. Примеры применения первого начала термодинамики	180

5. Второе начало термодинамики	
5.1. О тепловых машинах и Perpetuum mobile	205
5.2. Второе начало термодинамики	217
5.3. Термодинамическая шкала температур	222
5.4. Энтропия	225
5.5. Энтропия при изменениях состояния	230
5.6. Минимизация свободной энергии	231
5.7. Энтальпия	232
5.8. Энтропия и вероятность	233
5.9. Примеры применения второго начала термодинамики	235
 6. Реальные газы	
6.1. Отклонения от закона Бойля – Мариотта	249
6.2. Уравнение Ван-дер-Ваальса	250
6.3. Примеры использования уравнения Ван-дер-Ваальса	253
 7. Физика жидкого состояния	
7.1. Вводные замечания	265
7.2. Термические коэффициенты	268
7.3. Поверхностное натяжение и капиллярные явления	271
7.4. Явления переноса в жидкостях	276
7.5. Фазовые равновесия и фазовые превращения	282
7.6. Давление под криволинейной поверхностью жидкости	285
7.7. Примеры на молекулярные и термодинамические явления в жидкостях	287
 8. Кипение жидкостей	
8.1. Вводные замечания	294
8.2. Термодинамика фазовых переходов	296
8.3. Температура и теплота кипения	300
8.4. Структурные особенности кипения	303
8.5. Теплообмен при кипении	304
8.6. Возникновение в жидкости конкурентной фазы	306
8.7. Термоакустический способ исследования процессов кипения	315
 9. Термофизические свойства воды	
9.1. Общие сведения	320
9.2. Свойства и аномалии воды	325
9.3. Твёрдая вода	335
9.4. Водные заботы человечества	339
 Литература	343

1. Основы молекулярно-кинетической теории

1.1. Исторический экскурс

Творцом идеи структурного строения материи принято считать Демокрита, хотя его учитель Левкипп тоже интересовался строением и структурой предметов и ставил соответствующие задачи перед способным учеником.

Дата рождения Демокрита неизвестна, а похоронен он был в 370 г. до н.э. Демокрит прожил долгую жизнь, много путешествовал, учился у халдеев и персидских магов. Все сведения об этом удивительном греке к настоящему времени обросли многочисленными легендами и домыслами.

Благодаря тому, что многочисленные сочинения Демокрита сохранились, достаточно полно можно представить состояние атомистики того далёкого и славного времени, времени, когда просвещение было в очень большом почёте.

Мысли Демокрита о сути Мироздания на много опережали время и лишь через несколько веков его идеи находили своё отражение в трудах потомков. Так, например, Демокритом, по сути, был сформулирован закон сохранения энергии: «Ничто не возникает из ничего и ничего не переходит в ничто».

Демокрит учил, что во всей вселенной существует бесчисленное количество миров, одни из которых только формируются, другие достигли расцвета, третьи разрушаются и гибнут. Возникновение миров, по Демокриту, происходило от вихрей, возникающих при столкновении атомов, движущихся во всех направлениях в «великой пустоте».

Демокрит занимался не только философией и естествознанием, он проводил многочисленные наблюдения над животными, вскрывал трупы животных, ему принадлежит сочинение по анатомии хамелеона.

Легенда рассказывает, что однажды Демокрит сидел перед учениками на камне у моря, держал в руке яблоко (опять яблоко!) и размышлял: «Если я сейчас это яблоко разрежу пополам - у меня останется половина яблока; если я дальше опять половину разрежу на две части, то у меня останется четверть яблока; но если я буду продолжать такое деление, всегда ли у меня в руке будет оставаться $1/8, 1/16$ и т.д. часть яблока? Или же в какой-то момент очередное деление приведёт к тому, что оставшаяся часть уже не будет обладать свойствами яблока?».

Рассуждая, таким образом, греческий мудрец, по сути, внедрил в сознание своих учеников два фундаментальных понятия мироздания, понятие молекул (когда остающееся в руке ещё является яблоком) и атомов (когда остаток уже не обладает свойством яблока).

Как в последствии оказалось, сомнение Демокрита, как и почти всякое бескорыстное сомнение, имело под собой самые серьёзные основания. По этому случаю и родился термин - $\alpha\tau\omicron\mu\omicron\varsigma$ – «не разрезаемый» и появилось сочинение «Малый диакосмос».

Более чем две тысячи лет назад Демокрит писал: «Начало Вселенной – атомы и пустота, всё же остальное существует лишь в мнении. Миров бесчисленное множество, и они имеют начало, и конец во времени. И ничто не возникает из небытия, не разрешается в небытие. И атомы бесчисленны по величине и множеству, носятся же они во вселенной, кружась в вихре, и таким образом рождается всё сложное: огонь, вода, воздух, земля. Дело в том, что последние суть соединения некоторых атомов. Атомы же не подчиняются никакому воздействию и неизменны вследствие твёрдости».

Когда умер Демокрит, Аристотелю, учителю и наставнику Александра Филипповича Македонского, было всего 14 лет. В отличие от Демокрита Аристотель учил обратному:

процесс деления яблока можно продолжать бесконечно, по крайней мере, в принципе. Учение Аристотеля, как более естественно выглядящее и понятное неискушённым умам, стало господствующим в мире. Демокрита забыли на долгие времена, а его сочинения начали уничтожаться с рвением достойным иного употребления. Интеллектуальный уровень человечества не соответствовал яркому проявлению необоснованного практикой гения древнегреческого учёного.

После почти двадцати веков забвения идею об атомах возродил французский философ и просветитель Пьер Гассенди (1592 – 1655). Он написал специальную книгу об атомизме. Учитывая специфику времени – это был довольно смелый поступок. Мрачные традиции средневековья могли обернуться трагедией для автора, если его идеи противоречили общепринятым догмам. Кстати, в 1626 г. в «просвещённом» Париже учение об атомах запретили под страхом смертной казни.

Однако, как шило в мешке, так и прогрессивную идею утаить довольно сложно. Даже великий Ньютон (1642 – 1727) с его девизом: «*Hypothesis non fingo*» проникся атомистическими настроениями и в конце третьего тома своей «Оптики» изложил эту идею в своей интерпретации: «*Мне кажется вероятным, что Бог вначале создал материю в виде сплошных, массивных, твёрдых, непроницаемых, движущихся частиц таких размеров и форм и с такими другими свойствами и с такими пропорциями к пространству, которые наилучшим образом служат той цели, для которой Он их создал, и что эти простейшие частицы, будучи твёрдыми, несравненно прочнее, чем любые другие тела, составленные из них; даже настолько прочны, что никогда не изнашиваются и не разбиваются на куски: никакие обычные силы не в состоянии разделить то, что Бог создал сам в первый день творения*».

Говоря о средневековье нельзя не упомянуть первого русского учёного Михайло Васильевича Ломоносова (1711 – 1765), который был последовательным сторонником атомистики и непримиримым противником теплорода (о нём речь впереди). За 40 лет до Лавуазье Ломоносов систематически использовал весы в химических исследованиях [1]. За 30 лет до Гершеля он открыл атмосферу на Венере. Причину тепла и холода Михайло Васильевич объяснял «взаимным движением нечувствительных физических частичек». Диссертационная работа Ломоносова называлась: «*Размышления о причине тепла и холода*». В протоколах Академии по этому поводу отмечено: «*Адъюнкт Ломоносов слишком рано принялся за сочинение диссертаций*». Наукой заправляла наёмная немчура.

Труды Ломоносов настолько были не востребованы, что даже в России его считали в большей степени придворным поэтом, а не великим учёным, создавшим отечественную научную школу и организовавшим первый университет, носящий ныне его имя.



Рис. 1.1. Михайло Ломоносов

Как замечает Я.К. Голованов [2], о Ломоносове писали знаменитые учёные Л. Эйлер, Д. Менделеев, К. Тимирязев, С. Вавилов, П. Капица и известные литераторы Г. Державин, А. Радищев, Н. Карамзин, В. Белинский, А. Герцен и А. Пушкин. Александр Сергеевич считал, что Ломоносов сам является первым русским университетом.

Жизнь Ломоносова не всегда была полна счастья и изобилия. Бывали времена, когда не хватало средств на пропитание. Будучи в Германии в одном из писем на Родину он жаловался: «*Нахожусь болен, и при том не только лекарство, но и дневной пищи себе купить на что не имею, и денег достать взаймы не могу*».

Михайло Васильевич Ломоносов ещё в середине XVII в. чётко сформулировал молекулярную гипотезу, основные элементы которой используются и в настоящее просвещенное время. По Ломоносову частицы вещества, корпускулы – это

сферические образования с шероховатой поверхностью. Ломоносов, совершенно справедливо, предполагал, что корпускулы находятся в состоянии непрерывного непредсказуемого наперёд движения. Сталкиваясь друг с другом, корпускулы вследствие шероховатости получают вращательные составляющие движения. Идея вращательного движения оказалась весьма плодотворной при развитии энергетических подходов при анализе таких фундаментальных понятий как внутренняя энергия и температура. Эта идея является основополагающей в современной кинетической теории газов.

Во времена Михайло Васильевича при объяснении тепловых явлений активно использовали понятие теплорода, особого вещества, по сути, эфира, который якобы содержался в телах и определял их температуру. Гипотеза теплорода эксплуатировалась ещё в Древней Греции, греки называли теплород флогистоном. Гипотеза была на удивление проста и использовала аналогию с сообщающимися сосудами. Пытаясь объяснить нагревание и охлаждение тел при их контакте, предположили, что процессы определяются количеством особой жидкости, содержащейся в телах. При соприкосновении тел, эта мифическая жидкость подобно жидкости в сообщающихся сосудах перетекает из одного тела в другое, выравнивая их температуру. Несмотря на простоту и наивность, идея теплорода – флогистона позволила получить знаменитое уравнение теплового баланса, которое стало своеобразной ступенькой к вершинам современной термодинамики.

Ломоносов, однако, объяснял тепловые явления вращением молекул и атомов, утверждая, что «должна существовать наибольшая степень холода, состоящая в полном покое частичек, в полном отсутствии вращательного движения их», т.е. в природе должен присутствовать абсолютный ноль температуры. Бдения Ломоносова в области молекулярно-кинетической теории не были востребованы современниками. Только во второй половине XIX в. идеи Ломоносова нашли отражение в трудах Клаузиуса, Максвелла, и других классиков естествознания.

В июле 1749 г. Ломоносов сдал в набор свой главный термодинамический трактат «[Размышления о причинах тепла и холода](#)». Трактат составляли 34 параграфа текста, которые отчётливо раскрывали позиции автора на физические особенности термодинамических взаимодействий тел [3]. В первом параграфе Михайло Васильевич обосновывает развиваемые далее подходы. «[Очень хорошо известно, что теплота возбуждается движением: от взаимного трения руки согреваются, дерево загорается пламенем; при ударе кремня об огниво появляются искры; железо накаливается от проковывания частыми и сильными ударами, а если их прекратить, то теплота уменьшается произведенный огонь в конце концов гаснет.....](#) Из этого совершенно очевидно, что достаточное основание теплоты заключается в движении. А так как движение не может происходить без материи, то необходимо, чтобы достаточное основание теплоты заключается в движении какой-то материи». Из этого фрагмента работы, очевидно, что причиной «тепла» и «холода» Ломоносов считает преобразование механической работы в тепло. Все приведенные примеры указывают на это. В третьем параграфе автор обращает внимание читателей на то, что теплота может возникать без видимых механических изменений состояния тела: «[Так как тела могут двигаться двояким движением – общим, при котором все тело непрерывно меняет своё место при покоящихся друг относительно друга частях, и внутренним, которая есть перемена места нечувствительных частиц материи, так как при самом быстром общем движении часто не наблюдается теплоты, а при отсутствии такового движения наблюдается большая теплота, то очевидно, теплота состоит во внутреннем движении материи](#)».

В шестом параграфе Ломоносов даёт исчерпывающие определения внутреннего движения: «[Внутреннее движение мы представляем себе происходящим трояким образом: 1\) нечувствительные элементы непрерывно меняют место; 2\) вращаются, оставаясь на месте; 3\) непрерывно колеблются взад и вперёд на нечувствительные промежутки времени.](#) Теперь следует рассмотреть, которое же из этих движений производит теплоту. Чтобы это выяснить, мы примем за основу следующие положения: 1) то внутреннее движение не есть причина теплоты, отсутствие которого будет доказано в горячих телах; 2) не является причиной теплоты и то внутреннее движение, которое имеется у тела менее горячего, чем другое тело, лишённое этого движения».

Заключает свой трактат Ломоносов рекем теплоруду и гимном эфиру, которые в те времена были популярны среди учёного луду, особенно немецкой национальности: «... мы утверждаем, что нельзя приписывать теплоту тел сгущению какой-то тонкой, специально для этого предназначенной материи, но что теплота состоит во внутреннем вращательном движении связанной материи нагретого тела. При этом мы не только говорим, что такое движение и теплота свойственны и той тончайшей материи эфира, которой заполнены все пространства, не содержащие чувствительных тел, но и утверждаем, что материя эфира может сообщать полученное от Солнца тепловое движение нашей Земле и остальным телам мира и их нагревать, являясь той средой, при помощи которой тела, отдалённые друг от друга, сообщают теплоту без посредничества чего-либо ошутимого».

Таким образом Ломоносов, допуская существование мирового эфира, как особой субстанции, посредством которой передаётся тепло без непосредственного контакта между источниками и потребителями, отвергает гипотезу теплоруда (флогистона), как специфической жидкости, определяющей количество «тепла» или «холода», содержащихся в материи.

В полной мере справедливость учений Демокрита и Ломоносова прочувствовал шотландский ботаник Роберт Броун (1773 – 1858). В 1827 г. Броун, проводя исследования под микроскопом семян хвощовых растений, обнаружил их удивительную непоседливость. Споры сновали в капле воды, увлекаемые какими-то неизвестными силами. Статья Броуна имела типичное для того неторопливого времени заглавие: «Краткий отчёт о микроскопических наблюдениях, проведенных над частицами в июне, июле и августе 1827 г. над частицами, содержащимися в пыльце растений; и о существовании активных молекул в органических и неорганических телах».

Как это принято в науке, сначала статья Броуна вызвала недоумение, чему способствовали разглагольствования самого ботаника на предмет «живой силы», присущей органическим молекулам. Тем не менее, сам факт заинтересовал учёных и голландец Карбонель (1880) и француз Гуи (1888) предприняли тщательные опыты и выяснили, что на степень суетливости частичек очень влияет температура и масса частичек, а проезжающие кэбы (повозки для перевозки пассажиров), положение Луны и Солнца решительно не оказывают никакого действия.

Как это ни странно, но за двадцать веков до того, такое же движения на уровне микромира представил себе и описал Лукреций Кар. А современники Броуна, специалисты в области физики целых 20 лет делали вид, что эти данные не имеют никакого отношения к их интересам. Но всё же о Броуне вспомнили.

До Броуна тоже были попытки возродить атомистические воззрения. Учитель из Манчестера Джон Дальтон (1766 – 1844) сформулировал понятие химического элемента, как вещества состоящего из атомов одного типа. Правда, при этом возникал вопрос: «Ввиду многообразия веществ, существует ли многообразие атомов?» Вскоре выяснилось, что элементов в природе всего 40 (к теперешнему времени уже более 100).

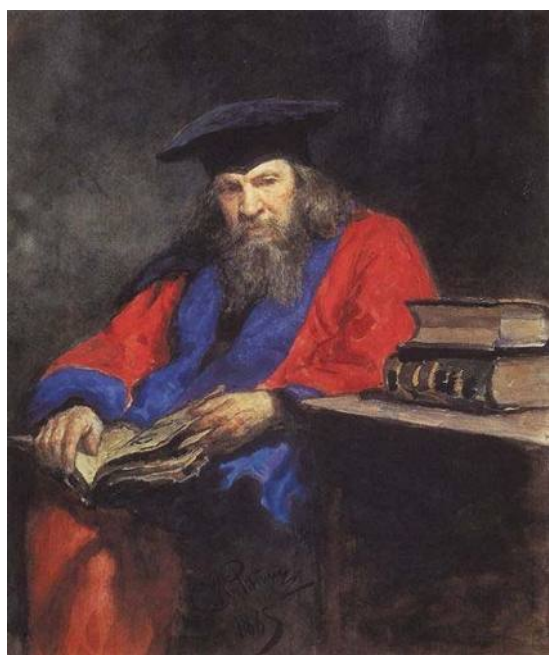


Рис. 1.2. Д.И. Менделеев

Большой вклад в развитие наук о строении вещества внёс наш соотечественник Дмитрий Иванович Менделеев (1834 – 1907), уроженец г. Тольска [4]. После более чем успешного окончания гимназии Дмитрием, семья Менделеевых отправилась в Петербург. К тому времени отец будущего физика и химика умер, и все заботы о будущем детей легли на мать. В виде исключения Менделеева осенью 1850 г. приняли на физико-математический факультет Петербургского Главного педагогического института. По теперешним понятиям студенты находились на казарменном положении. Выход в город разрешался только на непродолжительное время и с разрешения смотри-

телей. В Педагогическом институте Менделеев слушал лекции математика – Остроградского, физика – Ленца, химика – Воскресенского и других научных светил того времени. Дмитрий Иванович закончил институт с золотой медалью в 1855 г. После успешной защиты через год магистерской диссертации Дмитрий Иванович аттестовался на звание приват-доцента. Аттестационная работа «О строении кремнезёмных соединений», которая была высоко оценена учёным советом Петербургского университета, и послужила основанием для утверждения автора в звании доцента. Менделеев стал преподавать в университете органическую химию. В 1859 г. Менделеев был командирован в Гейдельберг на стажировку, где, производя «домашние» опыты в области физической химии, открыл существование критической температуры, т.е. температуры при которой вещества могли существовать только в газообразном состоянии. По возвращении из Германии Менделеев не смог в середине учебного года найти преподавательской работы. Образовавшееся свободное время он потратил на написание учебника по органической химии, который опубликовал в 1861 г. В 1864 г. Менделеев был избран профессором кафедры химии Петербургского технологического института. В январе 1865 г. Дмитрий Иванович защитил докторскую диссертацию. В своём квалификационном исследовании на основании анализа изменения удельного веса от процентного содержания спирта в воде, Д.И. Менделеев установил, что самую большую плотность имеет раствор, в котором соотношение между молекулами спирта и воды составляет один к трём, т.е. в объёмном соотношении это составляет 60 % воды и 40% спирта. Знакомое соотношение, не правда ли?

Работая в области химии, Дмитрий Иванович понял, что химические свойства веществ зависят от их физических характеристик. Он тщательно изучил имеющиеся описания свойств элементов и их соединений. Никакой упорядоченной системы химических элементов не существовало. Заготовив по количеству известных на то время элементов, Менделеев записал на каждую из них соответствующие названия, атомные веса, формулы основных соединений и свойства. Анализируя всю совокупность карточек, учёный пришёл к выводу, что свойства элементов меняются в соответствии с изменением их атомного веса. Расположив элементы по мере нарастания атомного веса, Менделеев получил свою знаменитую периодическую таблицу элементов (рис. 1.3), которая стала самой яркой страницей в творческой биографии исследователя.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Менделеев Дмитрий Иванович 18.02.1834 - 02.02.1907

Российский ученый, химик, основоположник систематизации химических элементов. Создал периодический закон и таблицу химических элементов. Внес вклад в физику, метеорологию, физиономию, антропологию, историю, философию, лингвистику, ботанику, зоологию, медицину, психологию, педагогику, социологию, политологию, правоведение, философию, историю, философию, лингвистику, ботанику, зоологию, медицину, психологию, педагогику, социологию, политологию, правоведение.

Уран

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ НОМЕР

АТОМНАЯ МАССА

НАЗВАНИЕ ЭЛЕМЕНТА

ПЕРИОД	ГРУППА	ГРУППА ЭЛЕМЕНТОВ															
		A I	B A II	B A III	B A IV	B A V	B A VI	B A VII	B A VIII								
I	1	H 1.0079 водород							He 4.0026 гелий								
II	2	Li 6.9412 литий	Be 9.01218 бериллий	B 10.81 бор	C 12.0108 углерод	N 14.0067 азот	O 15.9994 кислород	F 18.99842 фтор	Ne 20.179 неон								
III	3	Na 22.98977 натрий	Mg 24.305 магний	Al 26.98154 алюминий	Si 28.086 кремний	P 30.97376 фосфор	S 32.06 сера	Cl 35.453 хлор	Ar 39.948 аргон								
IV	4	K 39.0983 калий	Ca 40.08 кальций	Sc 44.9559 скандий	Ti 47.88 титан	V 50.9415 ванадий	Cr 51.996 хром	Mn 54.938 марганец	Fe 55.847 железо	Co 58.9332 кобальт	Ni 58.70 никель						
	5	Cu 63.546 медь	Zn 65.38 цинк	Ga 69.72 галлий	Ge 72.09 германий	As 74.9216 мышьяк	Se 78.96 селен	Br 79.904 бром	Kr 83.80 криптон								

V	6	Rb 85.4678 рубидий	Sr 87.62 стронций	Y 88.9059 иттрий	Zr 91.22 цирконий	Nb 92.9064 ниобий	Mo 95.94 молибден	Tc 98.9062 технеций	Ru 101.07 рутений	Rh 102.9055 родий	Pd 106.4 палладий						
	7	Ag 107.868 серебро	Cd 112.41 кадмий	In 114.82 индий	Sn 118.69 олово	Sb 121.75 сурьма	Te 127.60 теллур	I 126.9045 йод	Xe 131.30 ксенон								
VI	8	Cs 132.9054 цезий	Ba 137.33 барий	La 138.9 лантан	Hf 178.49 hafний	Ta 180.9479 тантал	W 183.85 вольфрам	Re 186.207 рений	Os 190.2 осмий	Ir 192.22 иридий	Pt 195.08 платина						
	9	Au 196.9665 золото	Hg 200.59 ртуть	Tl 204.37 таллий	Pb 207.2 свинец	Bi 208.9 висмут	Po 209 полоний	At 210 астат	Rn 222 радон								
VII	10	Fr 223 франций	Ra 226.0 радий	Ac 227 актиний	Rf 261 резерфордий	Db 262 дубний	Sg 266 сигборгий	Bh 264 борий	Hs 277 хассий	Mt 268 мейтнерий	Ds 271 дэбштайн						
	11	Rg 272 ленгтий															

* ЛАНТАНОИДЫ

Ce 58 140.12 церий	Pr 59 140.91 протактиний	Nd 60 144.24 неодим	Pm 61 144.91 прометий	Sm 62 150.36 самарий	Eu 63 151.96 европий	Gd 64 157.25 гадолиний	Tb 65 158.93 тербий	Dy 66 162.50 диштербий	Ho 67 164.93 голомий	Er 68 167.26 эрбий	Tm 69 168.93 тулий	Yb 70 173.05 ytterбий	Lu 71 174.97 лютеций

** АКТИНОИДЫ

Th 90 232.04 торий	Pa 91 231.04 протактиний	U 92 238.03 уран	Np 93 237.05 нептуний	Pu 94 244.06 плутоний	Am 95 243.06 америций	Cm 96 247.07 куриций	Bk 97 247.07 берклий	Cf 98 251.08 кальфорний	Es 99 252.08 эйнштейний	Fm 100 257.10 фермий	Md 101 288.10 мendelevium	No 102 289.10 nobelium	Lr 103 260.10 lawrencium

Рис 1.3. Периодическая таблица элементов Д.И. Менделеева



Рис. 1.3. Бенуа Поль Клапейрон

Далее Дмитрий Иванович заинтересовался состоянием газов при высоких давлениях. Председатель русского технического общества П.А. Кочубей изыскал средства на оборудование лаборатории и содержание сотрудников. Результат работы лаборатории под руководством профессора Д.И. Менделеева, наряду с прочим, ознаменовался созданием знаменитого и в наши дни уравнения состояния идеального газа. Используемое на практике уравнение Бенуа Поля Эмиля Клапейрона (рис. 1.3)

$$PV = BT, \quad (1.1)$$

где P – давление, V – объём, T – абсолютная температура, B – постоянная Клапейрона было весьма неудобным. Неудобство этого уравнения заключалось в том, что для каждого газа необходимо было экспериментально определять величину B . Другими словами, в этой размерной постоянной величине были зашифрованы все индивидуальные физические свойства. Менделеев на основании своих физико-химических представлений о свойствах веществ, записал в простой и логически обусловленной с позиций молекулярного строения вещества форме

$$PV = \frac{m}{\mu} RT, \quad (1.2)$$

где R – универсальная для всех газов постоянная величина, m – масса газа, μ – молярная масса. О глубоком физическом смысле этого уравнения состояния идеального газа разговор впереди.

Несмотря на мировую известность в своём отечестве Д.И. Менделеев официально настоящим учёным не считался, ему несколько раз под разными предлогами было отказано в приёме в действительные члены российской академии наук, хотя он состоял в этом звании в более чем десять иностранных академий. В 1890 г. министр просвещения граф Делянов настоял на увольнении профессора Менделеева Д.И. из университета. Причиной такой неслыханной несправедливости стали высказывания профессора об умственных способностях чиновников от просвещения, которым подчинялись институты и университеты. Закончил свою научную карьеру Дмитрий Иванович хранителем палаты мер и весов, где он не преминул блеснуть своим универсальным талантом, создав точнейшие эталоны веса. Учреждённая после смерти Менделеева медаль его имени считается самой престижной наградой среди учёных, занимающихся физикой и химией.

Долгое время в молекулярной физике и термодинамике существовала путаница между двумя фундаментальными понятиями, количеством тепла и температурой. Произвольное манипулирование этими понятиями затрудняло оценку достоверности выдвигаемых теорий молекулярной физики и термодинамики. Ясность была внесена английским исследователем Дж. Блэком (1728 – 1799), изложившим свои взгляды в курсе лекций по химии, где присутствовал раздел «Об особенностях тепловых явлений».

Исследуя линейные характеристики шкал термометров, учёный пришёл к идее физического различия двух характеристик термодинамических явлений: теплоты и температуры. Для подтверждения своей идеи Блэк обнаружил вначале скрытые теплоты и охарактеризовал вещества удельными теплоёмкостями. Блэк был последовательным сторонником теплорода, поскольку отказывался верить в подвижность структурных элементов в твёрдых телах. Во всей истории физики таких универсальных гениев было меньше, чем пальцев на одной руке. Имя Джеймса Клерка Максвелла (1831 – 1897) можно смело ставить в один ряд с Ньютоном, потому что широта его научных интересов, где обнаружились, оставленные им, гениальные результаты, трудно поддаётся воображению. Он работал в области небесной механики, теории молекулярного строения вещества, теории газов, теории цветового зрения, электродинамики и ещё ряде других смежных областей физики.

Родился Максвелл в Эдинбурге в семье состоятельного юриста, имеющего в собственности поместье в Шотландии. Отец, будучи образованным и культурным человеком, старался всячески способствовать развитию творческого потенциала сына. В пятнадцать лет юный Максвелл, увлечённый геометрией, выполнил первую в своей жизни научную работу. Он представил на суд общественности простой, но неизвестный ранее способ вычерчивания овальных фигур. Затем было образование в Эдинбургском и Кембриджском университетах. После окончания Кембриджа Максвелл получил приглашение на должность профессора колледжа города Абердина, где научная работа продолжилась в области теоретической и прикладной механики. В этот же период Максвеллом решена задача о происхождении колец Сатурна, в которой он теоретическими методами доказал, что кольца состоят из отдельных частиц. Приобретая определённую известность в академических кругах, Максвелл возвращается в Лондон заведовать кафедрой физики Королевского колледжа. Именно в лондонский период Максвеллом выполнены фундаментальные работы по кинетической теории газов. Кембриджский университет пригласил своего бывшего студента возглавить кафедру экспериментальной физики и организовать при ней исследовательскую лабораторию названную в честь Генри Кавендиша, учёного впервые «взвесившего» Землю, т.е. определившего экспериментально с помощью крутильных весов точное значение гравитационной постоянной.



Рис. 1.4. Дж. К. Максвелл

Работа, которая принесла Максвеллу широкую известность, относилась к молекулярной физике. В 1859 г. он выступил на заседании Британской ассоциации содействия развитию наук с докладом, в котором дал теоретический вывод уравнения, характеризующего распределение молекул газа по скоростям [3]. Уравнение позволяло определить «среднее число частиц, скорости которых лежат между определёнными пределами, хотя скорость отдельной частицы изменяется при каждом столкновении». По сути, Максвелл уточнил Роберта Клаузиуса, который при построении своей версии молекулярно-кинетической теории оперировал только среднеквадратичными величинами скоростей. На основании теоретических исследований Максвелл заключил: «Скорости между частицами распределяются по тому же закону, по которому распределяются ошибки между наблюдениями в теории метода «наименьших квадратов» т.е. в соответствии со статистикой Гаусса». Это было первое введение в методику исследования динамики молекул статистических методов, что стало прологом использования статистических и вероятностных методов при описании состояния сложных физических систем. Максвелл пришёл к выводу, что единичные акты столкновения молекул подчиняются механике Ньютона, т.е. к ним применимы законы Ньютона и законы сохранения, потому что процессы строго детерминированы. Ввиду невообразимо огромного числа одновременно взаимодействующих частиц, необходимо привлекать для их интегрального описания вероятностные методы.

На основе развитых теоретических представлений Максвеллу удалось объяснить, полученный экспериментально, закон Авогадро, определить среднюю длину свободного пробега молекул и построить теорию явлений переноса (диффузии, внутреннего трения, теплопроводности).

Жозеф Луи Гей-Люссак (1778-1850) всегда считал себя химиком, хотя открытый им закон простых объёмных соотношений сыграл значительную роль в формировании молекулярно-кинетических представлений о строении



Рис. 1.5. Гей-Люссак

вещества. Получив строгое католическое образование в небольшом французском городке Сен-Леонар, Жозеф продолжил образование в Париже в пансионе Сансье, где раскрылись его незаурядные математические способности. Далее была Парижская Политехническая школа, где Гей-Люссак встретился с Клодом Луи Бертолле, который преподавал химию. Эта встреча определила судьбу молодого человека, решившего посвятить себя науке. В 1802 г. Гей-Люссак получил должность ассистента в Политехнической школе. В этом же году, независимо от Джона Дальтона открыл закон теплового расширения газов, с изучения которого начинаются многие курсы молекулярной физики.

Чтобы установить распределение температуры по высоте земной атмосферы и её влажность Гей-Люссак вместе Жаном Батистом Био в 1804 г. поднялся на воздушном шаре и провёл оригинальные измерения. В 1805 г. Гей-Люссак совместно с Александром фон Гумбольдтом, изучая отношения объёмов реагирующих газов, установили, что один объём кислорода соединялся с двумя объёмами водорода. Результаты многочисленных экспериментов Гей-Люссак опубликовал в 1808 г. в работе «О соединении газообразных тел друг с другом», где на основе эксперимента доказал, что газы соединяются друг с другом в достаточно простых соотношениях, а уменьшение объёма после соединения закономерно.

Используя сформулированный закон, представлялась возможность расчётным путём получать ещё неизвестные плотности газообразных веществ. Гей-Люссак по этому поводу писал [4]: «Наблюдение, что разные виды горючих газов соединяются с кислородом в простых отношениях 1:1, 1:2, даёт нам в руки средство определять плотности паров горючих веществ или по крайней мере найти её приближённо. Если мысленно попытаться перевести все применяемые вещества в газообразное состояние, определённый объём каждого из них будет соединяться с равным или двойным объёмом кислорода. Теперь мы знаем отношения, в которых кислород может соединяться с горючими веществами, находящимися в твёрдом или жидком состоянии, мы можем вычислять объём кислорода и объём паров горючего вещества, который соединяется с таким же, либо двойным, либо половинным объёмом газообразного кислорода».

Обсуждаемая закономерность широко использовалась современниками Гей-Люссака. Так, например, Берцелиус определил физические характеристики многих неизвестных соединений.

В заключении отметим, что рассмотрение молекулярной физики с позиций классической механики не совсем корректны, потому что законы Ньютона и многочисленные следствия из них не в состоянии описать движение вещества на уровне атомов или молекул. Для микромира справедливы квантовые законы, так по крайней мере принято считать. Вместе с тем рассмотрение молекулярных явлений на макроуровне классической механике вполне по силе, хотя на определённой глубине рассмотрения, квантовые эффекты всё же проявляются, например, при исследовании теплоёмкости или при рассмотрении свойств веществ вблизи абсолютного нуля.

Изучение молекулярной физики после классической механики вполне оправдано, хотя бы потому, что историческая последовательность изучения структуры материального мира протекала именно так. Накопленные знания в области механического устройства мира не безуспешно переносились исследователями на смежные области исследований, в частности, на электричество и магнетизм, молекулярную физику и термодинамику.

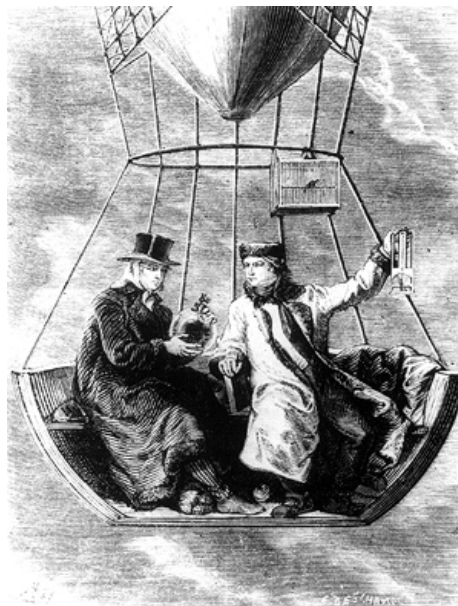


Рис. 1.6. Гей-Люссак и Био на воздушном шаре

1.2. Вводные замечания

Изучение поведения физических тел при изменении внешних условий показало, что механические величины многие возникающие явления не в состоянии описать. Так, например, таяние льда при повышении температуры, замерзание жидкости при понижении давления изменениями механических характеристик тел не объясняется. При описании таких явлений потребовало введения новых физических величин, не характерных для механики. Одной из основных таких характеристик явилась температура, характеризующая величину внутренней энергии рассматриваемого материального объекта. Появление на арене научных исследований температуры позволило придать наблюдаемым явлениям количественный смысл.

Тепловые процессы, составившие основу термодинамики, изучались по началу на феноменологической основе, когда по экспериментальным проявлениям тех или иных эффектов пытались сформулировать некие обобщающие закономерности. Таким, образом, в основу термодинамики легли три основополагающих принципа (три начала), однако физическую сущность начал термодинамики удалось выявить только при использовании молекулярных представлений о строении вещества с использованием статистических и вероятностных методов.

Термодинамический метод исследования обладает достаточно большой общностью, формальной простотой и наглядностью. Статистический метод, использующий математику более высокого уровня, позволил термодинамические законы обосновать, дать им теоретическую интерпретацию, что, несомненно, расширило возможности самой термодинамики.

Содержание раздела «Молекулярная физика» можно представить в идее следующей структурной схемы [5]

Все вещества в макросостоянии при феноменологическом рассмотрении могут в зависимости от внешних условий находиться в различных агрегатных состояниях. Макроскопические состояния характеризуются, так называемыми, макропараметрами: давлением p , объёмом V , температурой T , внутренней энергией U . Все из известных веществ, в зависимости от значений макропараметров $\{p, V, T\}$ могут находиться в различных агрегатных состояниях, основными из которых являются шесть: твёрдое, жидкое, жидкокристаллическое, газообразное, плазменное и состоянии излучения [6].

Твёрдые тела характеризуется стабильностью формы и объёма. Структурные элементы вещества в твёрдом состоянии расположены относительно близко друг к другу, они совершают колебательные движения около равновесного состояния и характеризуются достаточно интенсивными связями, имеющими электродинамическое происхождение. Энергия взаимодействия частиц много больше энергии их теплового движения. Твёрдые тела принято делить на кристаллические и аморфные. В кристаллических телах существует дальний порядок расположения атомов и молекул. В аморфных телах такой строгой упорядоченности нет, колебания частиц происходят вокруг хаотически расположенных центров. В кристаллических структурах между частицами действуют разные типы связей: ионные, ковалентные, металлические и др., что обеспечивает разнообразие физических и химических свойств твёрдых тел. Так например, вещества с ионным типом связей хрупки, а металлическая связь обеспечивает веществам пластичность. Физические свойства твёрдых тел зависят от характера взаимодействия валентных электронов с ионами. Наличие в кристаллических телах большого количества свободных электронов, не связанных с определённым объёмом кристалла, обеспечивает высокую степень теплопроводности и электропроводности, это, как правило, проводники. Аморфные тела имеют малое количество свободных электронов, поэтому обладают незначительной электропроводностью и теплопроводностью.



Рис. 1.7. Структура молекулярной физики

Жидкое состояние характеризуется тем, что атомы и молекулы расположены менее плотно, чем в твёрдых телах. Молекулы вещества в жидком состоянии сочетают свойства твёрдых тел и частично газов. Частицы жидкости в большинстве своём совершают колебательные движения, однако некоторые из них, получив в результате столкновения порцию энергии, приобретают поступательную составляющую движения. Если это происходит вблизи поверхности, то поступательно движущаяся молекула может преодолеть силы поверхностного натяжения и перейти в парообразное состояние, чем и объясняется явления текучести и испарения. Для жидкой характерно примерное равенство кинетической энергии теплового движения молекул или атомов потенциальной энергии межмолекулярных или межатомных связей. Жидкости образуют поверхности и принимают форму объёма, в который они помещены.

Жидкие кристаллы представляют собой особое состояние некоторых органических веществ, в котором они обладают реологическими свойствами жидкости – текучестью, но при этом сохраняют упорядоченность структуры, характерную для твёрдого состояния. Жидкие кристаллы демонстрируют анизотропию ряда физических свойств, характерную для кристаллических структур. Жидкие кристаллы были открыты в 1889 г. немецким ботаником Ф. Рейницером и немецким физиком О. Леманом. К настоящему времени обнаружено более нескольких тысяч модификаций жидких кристаллов. Жидкие кристаллы наблюдаются в виде веществ, молекулы которых имеют удлиненную цилиндрическую форму. Жидкие кристаллы благодаря своим уникальным электрооптическим анизотропным свойствам широко применяются в системах обработки и отображения информации. Так называемые холестерические жидкие кристаллы способны изменять свой цвет в достаточно широком оптическом спектре под действием переменного электромагнитного поля, что широко используется в последнее время в телевизионных и компьютерных технологиях.

Газообразное состояние. Даже его название происходит от греческого и французского слова «хаос». Частицы веществ, находящихся в газообразном состоянии либо не взаимодей-

ствуют друг с другом вообще, либо взаимодействуют очень слабо. Молекулы и атомы в газообразном состоянии от столкновения до столкновения движутся поступательно, взаимодействие с соседями происходит только в момент сближения. Это даёт возможность при анализе газообразного состояния учитывается только кинетическая энергия теплового движения атомов и молекул, что существенно упрощает процесс аналитического описания состояния. Вещества в газообразном состоянии занимают весь предоставленный им объём. Газы широко распространены в природе, они составляют атмосферу Земли, газы входят в состав, практически всех жидкостей и твёрдых тел в растворённом или свободном состоянии. В значительных количествах газы содержатся в земных горных породах, растворены в водах Мирового океана и рек. Солнце, межпланетное пространство и атмосферы планет тоже состоят из веществ в газообразном состоянии. В отличие от твёрдых тел и жидкостей объём газов в сильной степени зависит от давления и температуры. Коэффициент объёмного расширения газов на два порядка выше, чем у жидкостей. В принципе, любое из известных к настоящему времени веществ, путём подбора соответствующих значений давлений и температур может быть переведено в газообразное состояние.

Плазма – частично или полностью ионизированный газ, в котором плотности положительных и отрицательных зарядов примерно одинаковы. Газы в состояние плазмы можно перевести внешними воздействиями, например, при увеличении температуры интенсивно происходит термическая ионизация, т.е. молекулы вначале распадаются на атомы, которые затем превращаются в ионы. Процесс принудительной ионизации может протекать под действием электромагнитного излучения, особенно коротковолнового (γ – излучение, излучение рентгеновского диапазона, ультрафиолетовое излучение). Можно ионизировать газ бомбардировкой заряженными частицами. Свободные электрические заряды, присутствующие в плазме, скомпенсированы суммарным положительным зарядом ионов, это непереносимое условие отсутствия внутри плазмы электрического поля. Если же при внешнем воздействии такой дисбаланс возникает, то сопутствующее этому электрическое поле стремится восстановить электростатическое равновесие. Принято классифицировать плазму на низкотемпературную и высокотемпературную. Низкотемпературная плазма характеризуется температурами порядка $T \leq 10^5$ К, высокотемпературная плазма характеризуется температурами $T \cong 10^6 - 10^8$ К. В масштабах галактики плазма распространена более других агрегатных состояний. Солнечный ветер в окрестностях нашей планеты так же представляет собой плазму, заполняющую магнитосферу в виде радиационных поясов и ионосферы. Именно плазмой обусловлены такие явления как северные сияния, магнитные бури и отражение радиоволн ионосферой. В лабораторных условиях плазма получается при разного рода электрических разрядах в газах: дуговых, искровых и тлеющих. Плазма возникает в процессах горения и взрыва. Молния, включая шаровую тоже представляет собой плазменное состояние газообразных веществ.

Излучение представляет собой способ передачи энергии посредством электромагнитных волн в широком диапазоне длин волн. Наибольший энергетический интерес представляет излучение инфракрасного диапазона $\lambda \cong 10^{-3} - 10^{-6}$ м, видимого света $\lambda \cong 10^{-6} - 10^{-7}$ м, ультрафиолетового диапазона $\lambda \cong 10^{-7} - 10^{-9}$ м, мягкое рентгеновское излучение $\lambda \cong 10^{-9} - 10^{-12}$ м, жёсткое γ – излучение $\lambda \cong 10^{-12} - 10^{-14}$ м, космическое излучение $\lambda \leq 10^{-14}$ м. Изучение электромагнитного излучения привело к возникновению квантовой механики.

Состояние макросистем принято делить на равновесные и на неравновесные. Статистическое равновесие замкнутой термодинамической системы предполагает, что её физические параметры, характеризующие состояние системы не изменяются во времени. Статистическое равновесие не является равновесным в механическом смысле, т.к. в системе допускается возникновение флуктуаций физических величин около равновесных значений.

Термодинамическое равновесие является состоянием системы, в которое она самопроизвольно переходит за длительный промежуток времени при условии изоляции от внешней среды. При достижении термодинамического равновесия в системе прекращаются все необратимые процессы, связанные с рассеянием (диссипацией) энергии: теплопроводность, диффузия, химические реакции и др. В отсутствии внешних полей и вращения системы достаточным условием её механического равновесия станет постоянство давления во всём объёме.

ме, предоставленного данной системе. Необходимым условием равновесия является постоянство температуры и химического потенциала. Термодинамическая система находится в состоянии устойчивого равновесия в том случае, когда термодинамический потенциал системы в данных условиях минимален.

Неравновесное состояние термодинамических систем характеризуется протеканием в них необратимых процессов, ход которых направлен на возвращение системы в равновесное состояние. Достижение состояния равновесия возможно только в том случае, если внешние энергетические источники не дестабилизируют систему, т.е. отсутствуют внешние источники и стоки энергии. В неравновесных состояниях возможны неравновесные процессы. Так, например, если в изолированной системе имеется градиент температуры, то с течением времени этот градиент будет уменьшаться, со временем, определяемым физическими свойствами системы. Через определённое время температура во всех микрообъёмах системы станет одинаковой.

Для исследования равновесных и неравновесных состояний термодинамических систем используются несколько отличных друг от друга теоретических подходов.

Термодинамический метод исследований ставит своей целью выявление наиболее общих свойств макроскопических физических систем, находящихся в состоянии термодинамического равновесия и особенностей процессов перехода между равновесными состояниями. Как отмечалось ранее, термодинамический метод строится на нескольких фундаментальных принципах, являющихся обобщением большого числа экспериментальных фактов, повторяющихся для широкого круга физически неоднородных термодинамических систем, находящихся в различных физических условиях. В этой связи соотношения между физическими величинами, полученные термодинамическими методами обладают определённой универсальностью и применимы к смежным областям знаний.

Статистический метод изучения термодинамических процессов ставит своей целью обоснование термодинамических законов равновесного состояния вещества на основании статистической механики Дж. Гиббса и вычисления термодинамических характеристик физических систем, таких как термодинамические потенциалы, уравнений состояния и др. По сути, статистические подходы позволяют устанавливать некие общие свойства термодинамических систем, состоящих из большого числа взаимодействующих структурных элементов, электронов, атомов, ионов и молекул. Физические параметры вещества, как например, теплоёмкость, коэффициент вязкости и другие, могут быть в рамках термодинамических подходов (феноменологическая методика) измерены экспериментально в каждом конкретном случае, а статистические методы позволяют, в принципе, эти параметры вычислять на основе анализа сил взаимодействия между отдельными атомами и молекулами. Другими словами статистические методы используют закономерности микроскопического строения вещества и особенности взаимодействия между структурными элементами.

Физическая кинетика представляет собой микроскопическую теорию термодинамических процессов в статистически неравновесных системах. В физической кинетике используются методы классической и квантовой статистической механики для исследования процессов переноса энергии, импульса, момента импульса и вещества в разнообразных физических системах, таких как твердые тела, жидкости, газы, плазма, а так же влияния внешних физических полей. В рамках физической кинетики развивается кинетическая теория газообразного состояния вещества и электрически нейтральных атомов и молекул, статистическая теория неравновесных процессов в плазме, теория явлений переноса в твёрдых телах, теорию прохождения частиц с высокой энергией через вещество, кинетическая теория фазовых переходов.

Синергетика объединяет комплекс знаний, выявляющих общие закономерности процессов возникновения, устойчивости и разрушения упорядоченных временных и пространственных структур в сложных неравновесных системах различной природы, физической, химической, биологической, экологической и др. Если сравнить природу и цивилизацию, вернее системы, созданные природой и творения ума и рук человеческих, то сразу бросится в глаза даже не специалистам, они поразительно отличаются. Характерными свойствами природных систем является их удивительная их устойчивость к различного рода внешним воздействиям, самообновление и самоусложнение [6]. Искусственно созданные системы,

особенно в последние столетия, будучи исполненные якобы рационализма демонстрируют ухудшение своих эксплуатационных характеристик даже при незначительных изменениях внешних условий. Возникает естественное желание перенести опыт организации сложных природных систем на повседневный человеческий опыт. Это одна из основных задач синергетики – выявление закономерностей построения организации и возникновения упорядоченности. В рамках синергетики описываются процессы, где целое обладает свойствами не присущими его составным частям.

Наряду с прочим синергетика изучает особенности возникновения организованного поведения внутренних структур систем под влиянием воздействий внешних физических полей, а так же зарождение и развития упорядоченности поведения вследствие протекания внутренних процессов в виде локальных неустойчивостей. Возникновение упорядоченности вследствие неустойчивости внутренних процессов называется самоорганизацией, которая связана с особенностями коллективного поведения подсистем. Синергетика, таким образом, изучает процессы организации и дезорганизации сложных систем, возникновение «порядка» из «беспорядка» и наоборот.

Так, например, в гидродинамике из хаотического турбулентного движения при определённых условиях могут возникать, так называемые, вихри Тейлора, движение в области которых более упорядочено, чем в остальном турбулизированном пространстве движущейся жидкости. В синергетике, как правило, рассматриваются модели нелинейных неравновесных с термодинамических позиций систем, подверженных флуктуациям. При перегреве чистых жидкостей причиной возникновения конкурентной фазы (кипения) являются температурные флуктуации, обуславливающие локальные переходы жидкости в пар с образованием паро-вых кластерных структур.

Ещё одним примером влияния флуктуаций на упорядоченность системы может служить сферическое тело, расположенное в экстремальной точке шероховатой синусоидальной поверхности (рис.1.8). Теоретически шарик может неопределённо долго находиться в точке 1, однако на практике это положение равновесия будет неустойчивым. Под действием разного рода флуктуаций, термодинамических в частности, шарик потеряет устойчивость и под действием силы тяжести переместится либо в точку 2, либо в точку 3. Ввиду шероховатости поверхности и наличия сопротивления движению, шарик после нескольких циклов колебаний займёт положение устойчивого равновесия. Почему так происходит? Всё дело в возвращающей силе, которая отсутствует в положении 1 и имеет место в положениях 1 и 2. Действительно, при нарушении состояния неустойчивого равновесия 1^* геометрическая сумма силы тяжести и нормальной реакции связи даёт результирующую силу, которая стремится переместить шарик в данном случае в положение устойчивого равновесия 2 или 3. При попадании по инерции шарика в положение 2^* возникает упомянутая возвращающая сила, приводящая к возникновению гармонических затухающих колебаний шарика, финалом которых станет состояние его устойчивого равновесия.

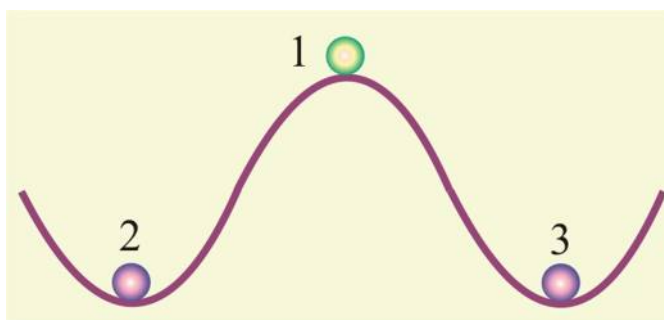


Рис. 1.8. Влияние флуктуаций на устойчивость системы

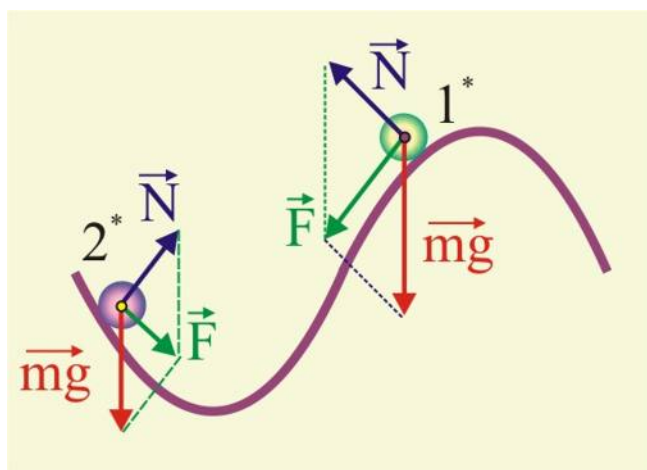


Рис. 1.9. Возникновение условий стабилизации

1.3. Атомы и молекулы

Всякий взглянувший в ночное небо может невооружённым взглядом обнаружить множество объектов от относительно большого диска Луны до далёких скоплений мириад звёзд, сливающихся в туманную дымку. Это мегамир с его огромными расстояниями и массами. Пределы макромира, уместающиеся в масштабах нашей планеты вообразимы более легко, т.к. человек привык к таким масштабам и свободно в них ориентируется. Атомы и молекулы составляют микромир, масштабы которого тоже не соизмеримы с привычным макромиром, но в меньшую сторону.

Примерно 26 веков назад люди начали задавать вопросы о строении окружающего их мира и получать более или менее правильные ответы. Если учесть, что полных на эти вопросы ответов нет до настоящего времени, то смелость мысли Древних Греков их последовательность заслуживают самых восторженных похвал. Упомянувшийся во введении Демокрит (460 – 370 гг. до н.э.) сделал существенный вклад в создание картины микромира, однако такие попытки, может менее успешные, делали и до него. Учитель всех учителей – Фалес милетский (625 – 547 гг. до н.э.) считал, что в этом мире всё состоит из воды [7], Анаксимен (584 – 525 гг. до н.э.) полагал, что мир состоит исключительно из воздуха, а Гераклит Эфесский (544 – ?) главенствующую роль приписывал огню. Да, да Гераклит действительно считал огонь единственной первоосновой (строительным кирпичиком из которого построено всё остальное). Со временем, естественно, подобные упрощения сути материи заставили подобные взгляды пересматривать. Материальный мир был не так прост. Эмпедокл (490 – 430 гг. до н.э.) апеллировал уже к четырём основным элементам, это были: земля, вода, воздух и огонь. Одним словом, всё самое главное, что окружало человека и без чего он, по мнению древних мудрецов, существовать в этом прекрасном земном мире не мог.

Эстафету любознательности перехватил Аристотель (384 – 322 гг. до н.э.), поучавший, что всё окружающее людей на плоской неподвижной Земле состоит из одного и того же вещества, которое, в зависимости от условий, может принимать различные свойства. По Аристотелю фундаментальных элементов тоже было четыре: холод, тепло, влажность и сухость, однако смысл их был более философичен и туманен. Если сухое и холодное соединить, то непременно возникнет земля. При соединении горячего и холодного непременно должен воспроизвестись огонь. Влажное и холодное синтезировалось в воду. Соединяя влажное и горячее можно получить воздух. Естественно и при этом мудрствовании объяснить всё многообразие мира не удавалось, на помощь привлекалась извечная палочка-выручалочка в виде «божественной квинтэссенции». Последнее обстоятельство особенно пришлось по вкусу ранним и средневековым теологам, что, собственно, и обеспечило теориям Аристотеля необоснованно длинную во времени жизнь. Как это происходило в механике, астрономии и других областях знаний, которые освящал своим вниманием Аристотель, мало кто отваживался ставить под сомнение его умозаключения. На стаже стоял мощный репрессивный аппарат всемогущей христианской церкви. Иных изгоняли из цивилизованного мира, а иных попросту жгли на кострах инквизиции. Джордано Бруно, например.

Однако была неутомимая когорта любознательных и смелых людей – алхимиков, которые, несмотря на религиозный мораторий, ставили перед собой запретные вопросы и находили на них правильные, как им казалось, ответы. Алхимики установили, что тела могут превращаться в другие и не по воле всевышнего. Руды при плавлении превращались в металлы. При совместном нагревании меди и олова получался новый металл – бронза, свойства которого совершенно не походили ни на медь, ни на олово. Это обстоятельство вдохновляло тружеников алхимии на смелые мечты. Они хотели найти способы превращения распространённых веществ в вожаемое золото или на худой конец в «философский камень», дающий владельцу славу, богатство, силу и продолжительную молодость. Золота алхимики не получили, хотя ставили свои бесчисленные эксперименты в течение нескольких веков на

просторах Европы, Китая, Ближнего Востока. Стремясь постичь принципы синтеза элементов, несмотря на неудачи с золотом и «философским камнем» как и с «эликсиром молодости» алхимики открыли много методов и средств трансформации одних тел в другие, тем самым, обеспечив приговор со стороны официоза себе и своей любимой науке. Божественное то начало испарялось вовсе. Главное – продвинутые алхимики поняли, что четырёх Аристотелевых элементов явно маловато для получения всего многообразия веществ, с которыми им приходилось встречаться. Многие вещества оказались не разлагаемыми ни на холод, ни на влажность и уж тем более ни на сухость. К таким веществам относились: ртуть, свинец, серебро, золото, сурьма и многие другие. Список элементарных составляющих требовалось расширять, не разлагаемые вещества было необходимо причислить к составным элементам мира.

В Эпоху Возрождения стали появляться исследования, имеющие более серьёзные теоретические обоснования, нежели у алхимиков. В 1668 г. английский учёный Роберт Бойль (1627 – 1691) обнародовал своё откровение «Скептический химик, или сомнения и парадоксы относительно элементов алхимиков». На основе анализа многочисленных средневековых публикаций алхимиков Бойль приходит к выводу, что элемент – это вещество, составляющая часть тел. Элементов по Бойлю было тоже не много, не более полутора десятков, в составе составных частей вещества были по прежнему и экзотические, такие как огонь, ему тоже приписывалась самостоятельность. Лавуазье (1743 – 1794), французский учёный – универсал, к списку Бойля добавил новые элементы, развенчал как элементарную, субстанцию огня, но ввёл новые абстракционизмы: теплород и световое вещество.

К концу XVIII века в списке основ мироздания уже насчитывалось 35 элементов, правда, действительных среди них насчитывалось только 23. Среди реальных элементов были и такие как едкий натр и едкий калий, которые, как оказалось, не являются элементарными. В середине XIX в учёных фолиантах обсуждался список из 50 неразложимых веществ. Прорыв в осмыслении структурного строения наступил после открытия Д.И. Менделеевым своего знаменитого периодического закона, используя который можно было предсказывать ещё не открытые элементы.

В начале XX века учеными уже были установлены более 80 элементов (рис. 1.3) и было известно, что все делимые вещества состоят из элементарных. Началось планомерное погружение в микромир. Было установлено, что простое, не разлагаемое вещество состоит из атомов одного сорта, из атомов одного химического элемента. Сложные вещества имеют в своём составе два или более простых химических элементов.

Например, молекула воды, которую в древности многие мыслители считали неделимым химическим элементом (рис. 1.10) состоит из атомов двух сортов: одного атома кислорода и двух атомов водорода. После Демокрита и иже с ним, атомы в научную терминологию ввёл английский учёный Джон Дальтон (1766 – 1844 гг.), который в своих работах показал, что только на атомном уровне можно объяснить химические закономерности превращения веществ.

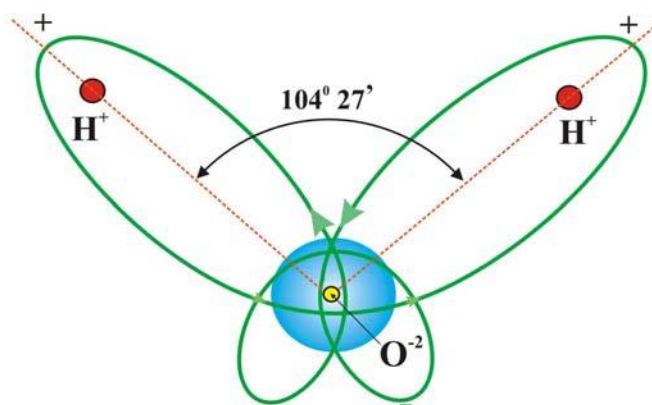


Рис. 1.10. Молекула воды H_2O

Кроме всего прочего, исследователями было обнаружено, что с точки зрения структуры вещества молекулы следует делить на два сорта. На физические и химические молекулы. Поясним в чём тут дело. Если растворять в воде сахар, что вы делаете по несколько раз на дню, то в воде будут плавать молекулы сахара, вредного для организма, но вкусного органического вещества. А если такое же проделать с солью, $NaCl$, то молекулы вещества, растворившись в воде, распадутся на составляющие – на натрий и хлор. Органические молекулы, как оказалось, в большинстве подобных экспериментов остаются сами собой, потому что

атомы образующие молекулу вещества достаточно прочно связаны друг с другом. О молекулах неорганических веществ можно говорить только в химическом смысле. В парах веществ молекулы тоже существуют как самостоятельные образования.

Чтобы оценить масштабы микромира приведём такой показательный на наш взгляд пример. Тренированный человек может увеличить объём своих лёгких при вдохе примерно на $V \cong 5$ л. Принимая плотность атмосферного воздуха при нормальных условиях $\rho \cong 1,3$ кг/м³ можно определить массу вдыхаемого воздуха $m = \rho V \cong 6,5 \cdot 10^{-3}$ кг. Далее, воспользовавшись понятием количества вещества ν , введённого в обиход уравнением состояния (1.2) можно оценить количество молекул N_x , содержащихся в найденной массе воздуха

$$\nu = \frac{m}{\mu} = \frac{N_x}{N_A}, \Rightarrow N_x = \frac{m N_A}{\mu} \cong \frac{6,5 \cdot 10^{-3} \cdot 6 \cdot 10^{23}}{3 \cdot 10^{-2}} \cong 1,3 \cdot 10^{23}, \quad (1.3)$$

где ν – количество вещества, измеряемое в молях, $\mu \cong 3 \cdot 10^{-2}$ кг/моль – молярная масса воздуха при нормальных условиях ($p_0 \cong 10^5$ Па, $T_0 \cong 273,16$ К), $N_A \cong 6 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ – число Авогадро. Оценим далее массу одной молекулы

$$m_0 = \frac{m}{N_x} \cong \frac{6,5 \cdot 10^{-3}}{1,3 \cdot 10^{23}} \cong 5 \cdot 10^{-26} \text{ кг}. \quad (1.4)$$

Масса молекул воздуха не является микромире уникальной, молекулы всех известных химических элементов имеют соизмеримо малые массы. В табл. 1.1 приведены данные о массах атомов и молекул широко распространённых элементов

Таблица 1.1

№	Атом	$m_0 \cdot 10^{-27}$ кг	№	Молекула	$m_0 \cdot 10^{-27}$ кг
1	Азот	23,2	1	Азот	46,5
2	Алюминий	44,8	2	Аммиак	28,3
3	Водород	1,67	3	Вода	29,9
4	Гелий	6,64	4	Водород	3,3
5	Железо	92,8	5	Воздух	48,1
6	Золото	327	6	Гидроксид натрия	66,4
7	Кислород	26,6	7	Карбонат цинка	208
8	Кремний	46,6	8	Кислород	53,2
9	Медь	105	9	Метан	26,6
10	Натрий	38,1	10	Нитрат серебра	282
11	Ртуть	333	11	Озон	80
12	Свинец	344	12	Оксид алюминия (III)	169
13	Сера	53,2	13	Оксид ртути (II)	360
14	Серебро	179	14	Оксид углерода (II)	46,5
15	Углерод	19,9	15	Оксид углерода (IV)	73
16	Уран	395	16	Оксид урана (IV)	448
17	Фтор	31,5	17	Сульфат меди	265
18	Хлор	58,9	18	Сульфат свинца	503
19	Цинк	109	19	Хлорид натрия	97

Как видно из приведенных данных, массы молекул и атомов не разительно отличаются от массы молекулы воздуха, т.е. это весьма малые величины в масштабах нашего привычного килограммового мира. Так, например, земля тяжелее яблока средних размеров во столько же раз во сколько атом водорода легче самого яблока. Химиками, в этой связи, было предложено массу атомов и молекул исчислять в специальных единицах массы, так называемых, **атомных единицах массы**. В качестве эталона первоначально использовалась масса самого лёгкого элемента – водорода, однако позже договорились за эталон взять двенадцатый изотоп углерода ¹²C и относительные массы атомов исчислять от 1/12 массы этого атома. Атом азота в таком исчислении имеет относительную массу 14; кислорода – 16; хлора – 35,5; зо-

лота – 197. Таким образом, единицу атомной массы можно представить в следующем виде

$$m_A = (1,66043 \pm 0,00031) \cdot 10^{-27} \text{ кг}. \quad (1.5)$$

В 1971 г. XIV Генеральной конференцией по мерам и весам в систему СИ была введена новая единица – **количество вещества**, единицей измерения которой является моль. Моль является количеством вещества, содержащим такое же количество структурных элементов (молекул, ионов, атомов, электронов др. частиц), сколько атомов содержится в 0,012 кг изотопа углерода ^{12}C . Экспериментально это значимое для молекулярной физики число N_A определил итальянский физик и химик Авогадро

$$N_A = 6,02213 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}. \quad (1.6)$$

Удобство количества вещества как единицы измерения заключается в том, что один моль любого вещества содержит в своём составе N_A структурных элементов. Число Авогадро величина обратная атомной единичной массе, измеренной в граммах т.е.

$$\frac{1}{m_A} = N_A = \frac{1}{1,66043 \cdot 10^{-24}} \cong 6,022 \cdot 10^{23}. \quad (1.7)$$

Массу одного моля называют **молярной массой** и определяют численно как

$$M = N_A \frac{M_x}{\frac{1}{12} M(^{12}\text{C})} m_0. \quad (1.8)$$

Дробь в уравнении (1.8) называется **относительной молекулярной массой вещества**

$$M_r = \frac{M_x}{\frac{1}{12} M(^{12}\text{C})}, \quad (1.9)$$

где M_x – масса молекулы или атома искомого вещества. Относительная молекулярная масса безразмерна, это видно из уравнения (1.9). Молярная же масса, будучи выраженной, в граммах на моль станет численно равной относительной молекулярной массе, однако следует не забывать, что молярная масса имеет размерность кг/моль, а относительная масса – безразмерная величина.

Для оценки характерного размера молекул лучше взять вещество в твёрдом или жидком состоянии, потому что молекулы в них более плотно упакованы, поэтому если мы будем считать, что молекулами в виде сфер заполнен весь объём образца, то ошибка в расчётах будет меньше. Наиболее просто такую оценку провести на примере воды, которая обладает молярной массой $\mu(\text{H}_2\text{O}) = 18 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$. Учитывая, что плотность воды равна $\rho(\text{H}_2\text{O}) = 10^3 \text{ кг/м}^3$, определим объём занимаемый одним молем воды $V_\mu \cong 18 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$. В одном моле любого вещества, как известно, содержится N_A молекул, поэтому на одну молекулу приходится объём

$$V_0 \cong \frac{V_\mu}{N_A} \cong \frac{18 \cdot 10^{-6}}{6 \cdot 10^{23}} \cong 3 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3, \Rightarrow d_0(\text{H}_2\text{O}) \cong \sqrt[3]{V_0} \cong 3,1 \cdot 10^{-10} \text{ м}. \quad (1.10)$$

Чтобы убедиться, что порядок размеров молекул для других веществ имеет незначительный динамический диапазон, оценим размер молекул свинца, имеющего молярную массу $\mu(\text{Pb}) \cong 207,2 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$ и плотность $\rho(\text{Pb}) \cong 11,3 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. Масса одного моля свинца определится из следующих соображений

$$v = \frac{m}{\mu}, \Rightarrow m(\text{Pb}) = 1 \text{ моль} \cdot \mu(\text{Pb}) \cong 0,2 \text{ кг}. \quad (1.11)$$

Определим далее объём, занимаемый одним молем свинца



Рис. 1.11. Амадео Авогадро

$$V_{\mu} = \frac{m(\text{Pb})}{\rho(\text{Pb})} \cong 1,77 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3. \quad (1.12)$$

Используя далее уравнение (1.10) оценим размер молекулы свинца

$$d_0(\text{Pb}) = \sqrt[3]{\frac{V_{\mu}}{N_A}} \cong 3,1 \cdot 10^{-10} \text{ м}. \quad (1.13)$$

Подтверждением выполненных оценочных расчётов могут служить данные табл. 1.2, где приведены справочные данные о размерах молекул

Таблица 1.2

№	Вещество	d ₀ , нм	№	Вещество	d ₀ , нм
1	Азот (N ₂)	0,32	6	Оксид серы IV	0,34
2	Вода (H ₂ O)	0,30	7	Оксид углерода IV	0,33
3	Водород (H ₂)	0,25	8	Оксид углерода II	0,32
4	Гелий (He)	0,20	9	Хлор (Cl ₂)	0,37
5	Кислород (O ₂)	0,30	10	Хлороводород	0,30

Атомы, образующие молекулы, расположены друг от друга на расстояниях, соизмеримых с размерами атомов. В табл. 1.3 приведены межатомные расстояния в молекулах некоторых веществ

Таблица 1.3

№	Вещество	b ₀ , нм	№	Вещество	b ₀ , нм
1	Азот (N ₂)	0,11	6	Ртуть (Hg ₂)	0,33
2	Водород (H ₂)	0,07	7	Сера (S ₂)	0,19
3	Гидрид натрия (NaH)	0,19	8	Фосфор (P ₂)	0,19
4	Кислород (O ₂)	0,12	9	Углерод (C ₂)	0,13
5	Натрий (Na ₂)	0,31	10	Вода (H ₂ O)	0,109 0,087

1.4. Примеры определения характеристик атомов и молекул

Пример № 1. Определить относительную молекулярную массу M_r : воды H_2O ; углекислого газа CO_2 ; поваренной соли $NaCl$.

1. Относительная молекулярная масса вещества может быть вычислена по уравнению

$$M_r = \sum_i n_i A_{r(i)} , \quad (1)$$

где n_i – число атомов i – того химического элемента, $A_{r(i)}$ – относительная атомная масса химического элемента, определяемая по таблице Д.И. Менделеева (рис. 1.3)

2. Относительная молекулярная масса воды

$$M_r(H_2O) = 2 \cdot 1 + 1 \cdot 16 = 18 . \quad (2)$$

3. Относительная молекулярная масса углекислого газа CO_2

$$M_r(CO_2) = 1 \cdot 12 + 2 \cdot 16 = 44 . \quad (3)$$

4. Относительная молекулярная масса поваренной соли $NaCl$

$$M_r(NaCl) = 1 \cdot 23 + 1 \cdot 35,5 = 58,5 . \quad (4)$$

Пример № 2. Найти молярную массу серной кислоты H_2SO_4

1. Молярная масса определится из соотношения

$$\mu(H_2SO_4) = [2 + 32 + (16 \cdot 4)] \cdot 10^{-3} = 98 \cdot 10^{-3} \text{ кг / моль} .$$

Пример № 3. Определить массу одной молекулы m_0 : воды H_2O , поваренной соли $NaCl$, углекислого газа CO_2 .

Решение

1. Масса произвольного количества вещества определяется как

$$m = m_0 N = \nu m_0 N_A = \nu \mu , \quad (1)$$

после сокращения количества вещества ν и преобразований получим

$$m_0 N_A = \mu \Rightarrow m_0 = \frac{\mu}{N_A} . \quad (2)$$

2. Определим массу одной молекулы заданных веществ: для воды

$$m_0(H_2O) \cong \frac{18 \cdot 10^{-3}}{6 \cdot 10^{23}} \cong 3 \cdot 10^{-26} \text{ кг} ; \quad (3)$$

для поваренной соли

$$m_0(NaCl) \cong \frac{(23 + 35,5) \cdot 10^{-3}}{6 \cdot 10^{23}} \cong 9,75 \cdot 10^{-26} \text{ кг} ; \quad (4)$$

для углекислого газа

$$m_0(CO_2) \cong \frac{(12 + 32) \cdot 10^{-3}}{6 \cdot 10^{23}} \cong 7,33 \cdot 10^{-26} \text{ кг} . \quad (5)$$

Пример № 4. В сосуде находится $\nu = 0,2$ моля кислорода объёмом $V = 2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$. Определить плотность газа.

1. Запишем два уравнения для массы газа

$$m = \rho V, \quad m = \mu \nu, \quad (1)$$

откуда плотность ρ определится как

$$\rho = \frac{\mu \nu}{V} = \frac{32 \cdot 10^{-3} \cdot 0,2}{2 \cdot 10^{-3}} = 3,2 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}. \quad (2)$$

Пример № 5. Определить количество вещества ν и число молекул N азота N_2 массой $m = 0,2$ кг.

1. Определим количество вещества

$$\nu = \frac{m}{\mu} = \frac{0,2}{(14 \cdot 2) \cdot 10^{-3}} = 7,14 \text{ молей}. \quad (1)$$

2. Выразим количество вещества через число Авогадро и найдём общее число молекул

$$\nu = \frac{N}{N_A} \Rightarrow N = \nu N_A = 7,14 \cdot 6 \cdot 10^{23} \cong 43 \cdot 10^{23}. \quad (2)$$

Пример № 6. В сосуд объёмом $V = 3 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ помещён кислород массой $4 \cdot 10^{-3}$ кг. Определить количество вещества ν , его плотность ρ и число молекул газа N .

1. Определим количество вещества

$$\nu = \frac{m}{\mu} = \frac{4 \cdot 10^{-3}}{(16 \cdot 2) \cdot 10^{-3}} = 0,125 \text{ молей}. \quad (1)$$

2. Запишем уравнения для фиксированной массы газа

$$m = \rho V, \quad m = \mu \nu, \quad (2)$$

откуда величина плотности ρ запишется как

$$\rho = \frac{\mu \nu}{V} = \frac{(16 \cdot 2) \cdot 10^{-3} \cdot 0,125}{3 \cdot 10^{-3}} = 1,33 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}. \quad (3)$$

3. Определим количество молекул в заданной массе газа

$$\nu = \frac{m}{\mu} = \frac{N}{N_A}, \Rightarrow N \cong \nu N_A \cong 0,125 \cdot 6 \cdot 10^{23} = 7,5 \cdot 10^{22}. \quad (4)$$

Пример № 7. Известно, что молекулы газа, масса которого $m = 10$ кг, состоят из атомов водорода и углерода содержит $3,76 \cdot 10^{26}$ молекул. Определить массу атомов, входящих в состав молекулы.

1. Определим количество вещества

$$\nu = \frac{N}{N_A} \cong \frac{3,76 \cdot 10^{26}}{6 \cdot 10^{23}} \cong 627 \text{ молей}. \quad (1)$$

2. Определим массу атома водорода и углерода

$$m_0(\text{H}) = \frac{\mu(\text{H})}{N_A} \cong \frac{1 \cdot 10^{-3}}{6 \cdot 10^{23}} \cong 1,7 \cdot 10^{-27} \text{ кг}, \quad (2)$$

$$m_0(\text{C}) = \frac{\mu(\text{C})}{N_A} \cong \frac{12 \cdot 10^{-3}}{6 \cdot 10^{23}} \cong 2 \cdot 10^{-26} \text{ кг}. \quad (3)$$

3. Поскольку углерод четырёхвалентен, то химическая формула газа имеет вид: CH_4 , следовательно, молекула заданного газа содержит четыре атома водорода, общей массой $m_0(\text{H}_4) \cong 6,8 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$.

Пример № 8. Капелька тумана имеет массу около 10^{-13} кг. Сколько молекул воды содержится в капельке?

1. Количество молекул в заданной массе известного вещества можно определить, воспользовавшись уравнением

$$\nu = \frac{m}{\mu} = \frac{N}{N_A} \Rightarrow N = \frac{mN_A}{\mu} \cong \frac{1 \cdot 10^{-13} \cdot 6 \cdot 10^{23}}{18 \cdot 10^{-3}} \cong 3,3 \cdot 10^{12}. \quad (1)$$

Пример № 9. Сколько молекул, содержащихся в стакане воды H_2O .

1. Примем массу воды, содержащейся в стакане воды равной $m = 0,2$ кг, молярную массу $\mu = 18 \cdot 10^{-3}$ кг/моль и запишем уравнение для определения молярной массы в виде

$$\nu = \frac{m}{\mu} = \frac{N}{N_A} \Rightarrow N = \frac{mN_A}{\mu} \cong 6,7 \cdot 10^{24}. \quad (1)$$

Пример № 10. Определить массу: атома водорода H , молекулы кислорода O_2 , атома урана U .

1. Молярные массы веществ равны: $\mu(H) = 1 \cdot 10^{-3}$ кг/моль, $\mu(O_2) = 16 \cdot 10^{-3}$ кг/моль, $\mu(U) = 0,238$ кг/моль.

2. Запишем уравнение молярной массы вещества

$$\mu = m_0 N_A, \Rightarrow m_0 = \frac{\mu}{N_A}. \quad (1)$$

2. Воспользовавшись уравнением (1) определим массы атомов и молекул

$$m_0(H) \cong \frac{1 \cdot 10^{-3}}{6 \cdot 10^{23}} \cong 1,7 \cdot 10^{-27} \text{ кг}, \quad m_0(O_2) \cong \frac{(16 \cdot 2) \cdot 10^{-3}}{6 \cdot 10^{23}} \cong 5,33 \cdot 10^{-26} \text{ кг}, \quad (2)$$

$$m_0(U) \cong \frac{0,238}{6 \cdot 10^{23}} \cong 3,97 \cdot 10^{-25} \text{ кг}. \quad (3)$$

Пример № 11. Определите массу одной молекулы: азота (N_2), аммиака (NH_3), ацетилена (C_2H_2), спирта (C_2H_5OH) и ацетона (C_3H_6O).

1. Молярная масса заданных веществ: $\mu(N_2) = 28 \cdot 10^{-3}$ кг/моль; $\mu(C_2H_2) = 26 \cdot 10^{-3}$ кг/моль; $\mu(C_2H_5OH) = 46 \cdot 10^{-3}$ кг/моль; $\mu(NH_3) = 17 \cdot 10^{-3}$ кг/моль; $\mu(C_3H_6O) = 58 \cdot 10^{-3}$ кг/моль.

2. Используя уравнение $\mu = m_0 N_A$, определим массу молекул заданных веществ: $m_0(N_2) = 4,67 \cdot 10^{-26}$ кг; $m_0(NH_3) = 2,83 \cdot 10^{-26}$ кг; $m_0(C_2H_2) = 4,33 \cdot 10^{-26}$ кг; $m_0(C_2H_5OH) = 7,67 \cdot 10^{-26}$ кг; $m_0(C_3H_6O) = 9,67 \cdot 10^{-26}$ кг.

Пример № 12. Используя постоянную Авогадро, определить атомную единицу массы (а.е.м.).

1. Атомная единица массы обратно пропорциональна числу Авогадро, которое равно числу атомов или молекул в одном моле вещества. Если рассмотреть единицу, т.е. $1 \cdot 10^{-3}$ кг/моль, то атомная единица массы может быть представлена следующим образом

$$\text{а.е.м.} = \frac{m_0}{N_A} = \frac{1 \cdot 10^{-3}}{6 \cdot 10^{23}} \cong 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг} \quad (1)$$

Пример № 13. Оцените диаметр атомов ртути, считая, что они соприкасаются друг с другом.

1. Плотность ртути при $t = 20^\circ\text{C}$ составляет $\rho = 13,56 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, молярная масса ртути – $\mu = 0,201 \text{ кг/моль}$, число Авогадро – $N_A \cong 6 \cdot 10^{23} \text{ 1/моль}$.

2. Считая молекулу сферической частицей, определим её диаметр

$$V_0 = \frac{4}{3} \pi R_0^3 \cong d_0^3 \Rightarrow d_0 \cong \sqrt[3]{V_0}, \quad (1)$$

где R_0 , d_0 , V_0 – радиус, диаметр и объём молекулы, соответственно.

3. Объём одного моля и одной молекулы определяется в этом случае соотношениями

$$V_m = \frac{\mu}{\rho} \Rightarrow d_0 \cong \sqrt[3]{\frac{\mu}{\rho N_A}} \cong \sqrt[3]{\frac{0,201}{13,56 \cdot 10^3 \cdot 6 \cdot 10^{23}}} \cong 2,91 \cdot 10^{-10} \text{ м}. \quad (2)$$

Пример № 14. Один моль каждого из газов гелия, водорода, азота и кислорода находится при нормальных условиях. Определить концентрацию молекул n , среднее расстояние $\langle a \rangle$ между центрами молекул. Сравнить величину $\langle a \rangle$ с диаметром молекулы.

1. Определим концентрацию молекул, которая для всех перечисленных газов будет одинаковой, потому что объём газов, взятых в количестве 1 моля при нормальных условиях одинаков $V_0 \cong 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$

$$n = \frac{N_A}{V_\mu} \cong \frac{6 \cdot 10^{23}}{22,4 \cdot 10^{-3}} \cong 2,68 \cdot 10^{25} \frac{1}{\text{м}^3}. \quad (1)$$

2. Найдём расстояние между центрами молекул, воспользовавшись уравнением (2) предыдущей задачи

$$\langle a \rangle = \sqrt[3]{\frac{V_\mu}{N_A}} \cong \sqrt[3]{\frac{22,4 \cdot 10^{-3}}{6 \cdot 10^{23}}} \cong 3 \cdot 10^{-9} \text{ м}. \quad (2)$$

3. Диаметр молекул газов примерно составляет $d_0 \cong 3 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, таким образом, расстояние между центрами молекул и их диаметром находится в соотношении

$$\frac{\langle a \rangle}{d_0} \cong \frac{3 \cdot 10^{-9}}{3 \cdot 10^{-10}} \cong 10. \quad (3)$$

Пример № 15. Зная величину плотности $\rho = 1 \text{ кг/м}^3$ и молярную массу $\mu = 28 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$, определить концентрацию молекул n .

1. Концентрация молекул применительно к одному молю вещества может быть записана так

$$n = \frac{N_A}{V_\mu}. \quad (1)$$

2. Выразим объём моля через плотность газа и его молярную массу $V_\mu = \mu/\rho$ и подставим в уравнение (1)

$$n = \frac{N_A \rho}{\mu} \cong \frac{6 \cdot 10^{23} \cdot 1}{28 \cdot 10^{-3}} \cong 2 \cdot 10^{25} \frac{1}{\text{м}^3}. \quad (2)$$

Пример № 16. Из металлов наибольшим отношением плотности к относительной атомной массе ρ/A_r обладает бериллий, а наименьшим – калий. Определить для этих металлов концентрацию атомов n .

1. Запишем табличные данные для указанных в условии металлов: $\mu(\text{Be}) = 9 \cdot 10^{-3}$ кг/моль; $\rho(\text{Be}) = 1,84 \cdot 10^3$ кг/м³; $\mu(\text{K}) = 39 \cdot 10^{-3}$ кг/моль, $\rho(\text{K}) = 0,87 \cdot 10^3$ кг/моль.

2. Воспользовавшись уравнением (2) предыдущей задачи, определим искомые концентрации атомов

$$n(\text{Be}) = \frac{N_A \rho}{\mu} \cong \frac{1,84 \cdot 10^3 \cdot 6 \cdot 10^{23}}{9 \cdot 10^{-3}} \cong 1,22 \cdot 10^{29} \frac{1}{\text{м}^3}, \quad (1)$$

$$n(\text{K}) = \frac{N_A \rho}{\mu} \cong \frac{0,87 \cdot 10^3 \cdot 6 \cdot 10^{23}}{39 \cdot 10^{-3}} \cong 1,34 \cdot 10^{28} \frac{1}{\text{м}^3}. \quad (2)$$

Пример № 17. Одна треть молекул азота массой $m = 1 \cdot 10^{-2}$ кг диссоциировала (распалась на атомы). Определите полное количество частиц N_Σ .

1. Суммарное количество молекул после диссоциации определим в виде уравнения $N_\Sigma = N + 0,33N$.

2. Определим исходное количество молекул азота до начала процесса диссоциации

$$N = \frac{m N_A}{\mu} \cong \frac{0,01 \cdot 6 \cdot 10^{23}}{28 \cdot 10^{-3}} \cong 2,1 \cdot 10^{22}. \quad (1)$$

3. Найдём суммарное количество частиц после завершения процесса диссоциации

$$N_\Sigma = 2,1 \cdot 10^{22} + \frac{2,1 \cdot 10^{22}}{3} = 2,8 \cdot 10^{22}. \quad (2)$$

Пример № 18. Определить среднее расстояние $\langle a \rangle$ между центрами молекул водяного пара при нормальных условиях и сравнить его с табличными данными диаметра молекулы.

1. Поскольку водяной пар находится при нормальных условиях, то известна величина объёма одного моля $V_\mu = 22,4 \cdot 10^{-3}$ м³, в котором содержится N_A . На одну молекулу, таким образом, приходится объём

$$V_0 = \frac{V_\mu}{N_A}. \quad (1)$$

2. Среднее расстояние между молекулами в этом случае составит

$$\langle a \rangle = \sqrt[3]{\frac{V_\mu}{N_A}} \cong \sqrt[3]{\frac{22,4 \cdot 10^{-3}}{6 \cdot 10^{23}}} \cong 3 \cdot 10^{-9} \text{ м}.$$

(2)

3. Средний диаметр молекул воды составляет $d_0 \cong 3 \cdot 10^{-10}$ м, поэтому

$$\frac{\langle a \rangle}{d_0} \cong 10. \quad (3)$$

Пример № 19. Один моль гелия и один моль водорода занимают одинаковые объёмы $V_\mu = 22,4 \cdot 10^{-3}$ м³. Определите отношение концентраций молекул этих газов, если они находятся в одинаковых условиях.

1. Концентрация молекул определяется соотношением

$$n = \frac{N_A}{V_\mu} \cong \frac{6 \cdot 10^{23}}{22,4 \cdot 10^{-3}} \cong 2,68^{25} \frac{1}{\text{м}^3}, \quad (1)$$

в этой связи независимо от типа газа при его количестве 1 моль концентрация молекул будет одинаковой, т.е. $n(\text{He})/n(\text{H}_2) = 1$.

Пример № 20. Сравнить число молекул воды и ртути, содержащихся в одинаковых объёмах веществ.

1. Число молекул определяется, как известно, уравнением

$$N = \frac{mN_A}{\mu} \quad (1)$$

2. Выразим массу через плотность веществ и их объёмы и преобразуем уравнение (1)

$$N = \frac{\rho V N_A}{\mu} \quad (2)$$

отношение числа молекул, таким образом, представится уравнением

$$\frac{N(\text{Hg})}{N(\text{H}_2\text{O})} = \frac{\mu(\text{Hg}) \cdot \rho(\text{H}_2\text{O})}{\mu(\text{H}_2\text{O}) \cdot \rho(\text{Hg})} \cong 1,215 \quad (3)$$

Пример № 21. Если пометить все молекулы в стакане воды специальным образом и вылить эту воду в Мировой Океан, а потом, после идеального перемешивания зачерпнуть из океана стакан воды, то сколько «меченых» молекул окажется в этом стакане. Объём воды в Мировом Океане принять – $V_O \cong 1,3 \cdot 10^{18} \text{ м}^3$, объём стакана – $V_C \cong 200 \text{ см}^3$.

1. Определим общее количество молекул воды в океане

$$N_O = \frac{\rho V_O N_A}{\mu} \cong \frac{1 \cdot 10^3 \cdot 1,3 \cdot 10^{18} \cdot 6 \cdot 10^{23}}{18 \cdot 10^{-3}} \cong 4 \cdot 10^{46} \quad (1)$$

2. Определим концентрацию молекул воды в океане

$$n_O = \frac{N_O}{V_O} \cong \frac{4 \cdot 10^{46}}{1,3 \cdot 10^{18}} \cong 3 \cdot 10^{28} \frac{1}{\text{м}^3} \quad (2)$$

3. Найдём концентрацию «меченых» молекул в океане после выливания и идеального перемешивания

$$n_{Ox} = \frac{\rho V_C N_A}{\mu V_O} \cong \frac{10^3 \cdot 2 \cdot 10^{-4} \cdot 6 \cdot 10^{23}}{18 \cdot 10^{-3} \cdot 1,3 \cdot 10^{18}} \cong 5 \cdot 10^6 \frac{1}{\text{м}^3} \quad (3)$$

4. Определим количество «меченых» молекул в стакане после зачерпывания воды из океана

$$N_x = n_{Ox} \cdot V_C \cong 5 \cdot 10^6 \cdot 2 \cdot 10^{-4} \cong 100 \quad (4)$$

Пример № 22. Какая масса углекислого газа растворена в пластмассовой бутылке минеральной воды «Малкинская» объёмом 1,5 литра, если на одну молекулу углекислого газа приходится $N \cong 5,56 \cdot 10^5$ молекул воды?

1. Определим количество молекул воды, содержащихся в бутылке

$$N_B = \frac{\rho V N_A}{\mu} \cong \frac{1 \cdot 10^3 \cdot 1,5 \cdot 10^3 \cdot 6 \cdot 10^{23}}{18 \cdot 10} \cong 5 \cdot 10^{25} \quad (1)$$

2. Определим количество молекул CO_2 в бутылке

$$N(\text{CO}_2) = \frac{5 \cdot 10^{25}}{5,56 \cdot 10^5} \cong 9 \cdot 10^{19} \quad (2)$$

3. Масса растворённого газа определится как

$$m = \frac{\mu(\text{CO}_2) \cdot N(\text{CO}_2)}{N_A} \cong \frac{44 \cdot 10^{-3} \cdot 9 \cdot 10^{19}}{6 \cdot 10^{23}} \cong 3,67 \cdot 10^{-6} \text{ кг} \quad (3)$$

Пример № 23. Из открытого стакана за время $t = 5$ суток полностью испарилось $m = 50$ г воды. Сколько в среднем молекул вылетало с поверхности жидкости в секунду?

1. Масса воды $m = 5 \cdot 10^{-2}$ кг испарилась за $t = 4,32 \cdot 10^5$ с.
2. Определим число молекул содержащихся в заданной массе воды

$$N = \frac{mN_A}{\mu} \cong \frac{5 \cdot 10^{-2} \cdot 6 \cdot 10^{23}}{18 \cdot 10^{-3}} \cong 1,66 \cdot 10^{24}. \quad (1)$$

3. Найдём число молекул испаряющихся за 1 секунду

$$N_x = \frac{N}{t} \cong \frac{1,66 \cdot 10^{24}}{4,32 \cdot 10^5} \cong 0,358 \cdot 10^{19}. \quad (2)$$

Пример № 24. Оценить концентрацию свободных электронов в натрии, полагая, что на один атом приходится один свободный электрон. Плотность металла принять равной $\rho = 970$ кг/м³.

1. Концентрация частиц применительно к одному молю вещества определяется уравнением

$$n = \frac{N_A}{V_\mu}. \quad (1)$$

2. Выразим объём одного моля натрия через плотность и молярную массу и подставим значение V_μ в уравнение (1)

$$V_\mu = \frac{\mu}{\rho} \Rightarrow n = \frac{N_A \rho}{\mu} \cong \frac{6 \cdot 10^{23} \cdot 970}{23 \cdot 10^{-3}} \cong 2,53 \cdot 10^{28}. \quad (2)$$

Пример № 25. В откачанном стеклянном баллоне электронного устройства вместимостью $V = 1 \cdot 10^{-5}$ м³ образовалась микротрещина, в которую стал поступать атмосферный воздух, так что в секунду внутрь проникал миллион молекул, т.е. $\xi = 1 \cdot 10^6$ 1/с. Сколько времени будет наполняться баллон при нормальных условиях до атмосферного давления?

1. Определим число молекул воздуха ($\mu \cong 30 \cdot 10^{-3}$ кг/моль), содержащегося в заданном объёме V , для чего найдём количество вещества в баллоне при нормальных условиях, т.е. $V_\mu = 22,4 \cdot 10^{-3}$ м³, $T = 273$ К, $p \cong 1 \cdot 10^5$ Па

$$\nu = \frac{V}{V_\mu}, \Rightarrow N = \nu N_A = \frac{V N_A}{V_\mu} \cong \frac{1 \cdot 10^{-5} \cdot 6 \cdot 10^{23}}{22,4 \cdot 10^{-3}} \cong 2,7 \cdot 10^{20}. \quad (1)$$

2. Найдём необходимое время заполнения баллона до атмосферного давления

$$t = \frac{N}{\xi} \cong \frac{2,7 \cdot 10^{20}}{1 \cdot 10^6} \cong 2,7 \cdot 10^{14} \text{ с} \cong 8585164,8 \text{ лет}. \quad (2)$$

Пример № 26. В сосуде объёмом 1 м³ находится $\nu = 20$ молей гелия. Диаметр молекулы гелия $d_0 \cong 2 \cdot 10^{-10}$ м. Нужно ли при анализе движения молекул учитывать их собственный объём, т.е. можно ли состояние газа считать идеальным?

1. Определим число молекул гелия, содержащихся в заданном объёме

$$\nu = \frac{N}{N_A} \Rightarrow N = \nu N_A \cong 20 \cdot 6 \cdot 10^{23} \cong 1,2 \cdot 10^{25}. \quad (1)$$

2. Используя заданное значение диаметра молекулы гелия, найдём собственный объём молекул

$$V_{\Sigma} \cong \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d_0}{2} \right)^3 N \cong \frac{1}{2} \cdot d_0^3 \cdot N \cong 0,5 \cdot 8 \cdot 10^{-30} \cdot 1,2 \cdot 10^{25} \cong 4,8 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3. \quad (2)$$

3. Отношение объёма сосуда и суммарного объёма всех молекул гелия составляет

$$\frac{V_C}{V_{\Sigma}} \cong \frac{1}{4,8 \cdot 10^{-5}} \cong 2,1 \cdot 10^6, \quad (3)$$

другими словами, суммарный объём молекул более чем в два миллиона раз меньше объёма сосуда, поэтому среднее расстояние между соседними молекулами будет таковым, что взаимодействием можно пренебречь, считая газ в заданном состоянии идеальным.

Пример № .27. В сосуде находится азот в количестве $\nu = 2$ молей. В результате утечки масса газа уменьшилась на $\Delta m = 7$ грамм. Определить количество молекул, оставшихся в сосуде.

1. Первоначально в сосуде находится газ массой

$$m = \mu \nu = 28 \cdot 10^{-3} \cdot 2 = 5,6 \cdot 10^{-2} \text{ кг}. \quad (1)$$

2. После утечки в сосуде остался газ массой

$$m_1 = m - \Delta m = 4,9 \cdot 10^{-2} \text{ кг}. \quad (2)$$

3. Количество молекул, оставшихся в сосуде после истечения части газа

$$N_1 = \frac{(m - \Delta m) N_A}{\mu} \cong \frac{4,9 \cdot 10^{-2} \cdot 6 \cdot 10^{23}}{28 \cdot 10^{-3}} \cong 1 \cdot 10^{24}. \quad (3)$$

Пример № .28. В закрытой комнате размерами $10 \times 10 \times 4$ м пролили на пол $\Delta m = 10$ граммов ацетона (CH_3OHCH_3), который через некоторое время весь испарился и перемешался с воздухом. Сколько молекул вдохнёт человек, вошедший в комнату, если объём одного вдоха составляет примерно $\Delta V = 1$ литр?

1. Определим концентрацию молекул ацетона после его испарения

$$n_1 = \frac{\Delta m N_A}{\mu_1 V} \cong \frac{1 \cdot 10^{-2} \cdot 6 \cdot 10^{23}}{45 \cdot 10^{-3} \cdot 400} \cong 3 \cdot 10^{20}. \quad (1)$$

2. Количество молекул ацетона попадающего в лёгкие человека при одном вдохе

$$N_1 = n_1 \cdot \Delta V = 3 \cdot 10^{20} \cdot 1 \cdot 10^{-3} = 3 \cdot 10^{17}. \quad (2)$$

Пример № 29. Краска представляет собой эмульсию в виде сферических частиц красителя размером $\delta \cong 10$ мкм и плотностью $\rho_1 \cong 3 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, растворитель имеет плотность $\rho_2 \cong 1,07 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. Столь большая разность плотностей красителя и растворителя должна, вследствие наличия силы Архимеда обеспечивать достаточно быстрое всплытие частиц красителя и расслоения эмульсии. Почему в реальных условиях хранения красок такого эффекта не наблюдается?

1. Расслоению краски препятствует хаотическое тепловое движение частичек красителя, подтвердим это оценочным расчетом. Примем коэффициент динамической вязкости растворителя равным $\eta = 300 \text{ Па}\cdot\text{с}$, температуру краски $T = 300 \text{ К}$.

2. Определим далее скорость движения частиц красителя, считая, что справедлив закон Стокса, т.е. $Re \ll 1$

$$v_1 \cong \frac{4g\delta^3(\rho_1 - \rho_2)}{6\pi\eta\delta} \cong \frac{40 \cdot 1 \cdot 10^{-15} \cdot 2 \cdot 10^3}{18 \cdot 300 \cdot 1 \cdot 10^{-5}} \cong 1 \cdot 10^{-9} \text{ м/с}. \quad (1)$$

3. Оценим скорость теплового движения частиц красителя, считая его броуновским, т.е.

$$m \left\langle \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 \right\rangle = \frac{2}{3} \frac{m \langle v^2 \rangle}{2} = k_B T, \quad (2)$$

где $k_B \cong 1,4 \cdot 10^{-23}$ Дж/К постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, m – масса частицы красителя, определяемая как

$$m = \frac{4}{3} \pi \delta^3 \rho_1, \quad (3)$$

$$v_2 = \sqrt{\frac{3k_B T}{4\delta^3 \rho_1}} \cong \sqrt{\frac{3 \cdot 1,4 \cdot 10^{-23} \cdot 293}{1 \cdot 10^{-11}}} \cong 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ м/с}. \quad (4)$$

4. Как показывают оценочные расчеты скорость теплового движение частичек красителя практически на четыре порядка выше скорости движения, обусловленного физическими свойствами жидкостей.

Пример № 30. Кубическая кристаллическая решётка железа (Fe) содержит один атом железа на элементарную ячейку, повторяя которую можно получить кристалл любых размеров. Определите расстояние между атомами железа (размер элементарной ячейки), приняв плотность железа $\rho = 7,9 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, атомную массу $A = 56$.

1. Число элементарных кристаллических ячеек в одном моле будет равно числу Авогадро, т.е. $N = N_A$.

2 Объём одного моля железа составит $V_\mu = \mu/\rho$, на одну элементарную ячейку в таком случае будет приходиться объём

$$V_1 = \frac{\mu}{\rho \cdot N_A}. \quad (1)$$

3. Среднее расстояние между атомами железа в ячейке

$$\langle \ell \rangle = \sqrt[3]{V_1} = \sqrt[3]{\frac{\mu}{\rho \cdot N_A}} \cong \sqrt[3]{\frac{56 \cdot 10^{-3}}{8 \cdot 10^3 \cdot 6 \cdot 10^{23}}} \cong 2,26 \cdot 10^{-10} \text{ м}. \quad (2)$$

Пример № 31. Оцените количество молекул воздуха N_x , находящихся в пределах земной атмосферы.

1. Поскольку высота слоя воздуха h над поверхностью нашей планеты составляет несколько десятков километров, а радиус Земли $R_3 \cong 6400 \text{ км}$, то ускорение свободного падения g можно принять фиксированным, действительно

$$g(h) = G \frac{M_3}{(R_3 + h)^2} = \frac{g}{\left(1 + \frac{h}{R_3}\right)} \approx g \left(1 - \frac{2h}{R_3}\right), \Rightarrow g \cong g(0). \quad (1)$$

2. Массу воздуха, находящегося в столбе единичного основания определим по величине нормального атмосферного давления

$$p_0 = m_0 g, \Rightarrow m_0 = \frac{p_0}{g}. \quad (2)$$

3. Массу всей атмосферы m_A найдём, умножив величину m_0 на площадь поверхности Земли

$$m_x = \frac{p_0}{g} 4\pi R_3^2. \quad (3)$$

4. Далее воспользуемся уравнением для количества вещества

$$\nu = \frac{m_x}{\mu} = \frac{N_x}{N_A}, \Rightarrow N_x = \frac{m_x}{\mu} N_A = \frac{4\pi R_3^2 p_0}{\mu g} N_A. \quad (4)$$

5. Подставим в уравнение (4) значения входящих в него величин

$$N_x \cong \frac{4 \cdot 3,14 \cdot (6,4 \cdot 10^6)^2 \cdot 10^5}{3 \cdot 10^{-2} \cdot 10} \cdot 6 \cdot 10^{23} \cong 1,03 \cdot 10^{44}. \quad (5)$$

1.5. Температура

Повседневный опыт указывает на то, что два тела, холодное и горячее, будучи приведёнными в соприкосновение с течением времени приходят в состояние теплового равновесия. Поскольку одно из тел нагревается, а другое охлаждается, то можно сделать вывод об энергетическом обмене. Такие понятия как «более холодное» или «менее нагретое» удовлетворяют ситуации только на бытовом уровне, да и то не всегда. Вместе с тем понятие температуры появилось в физике на основе чувственных восприятий. Качественное восприятие температуры нашими органами чувств позволяет фиксировать относительное тепловое состояние. Но эти ощущения часто носят весьма субъективный характер, часто не отражающие действительности. Пить чай из алюминиевой кружки кажется менее комфортно, чем из фарфоровой чашки, даже при одинаковой температуре напитка. С другой стороны, человеческий организм спокойно выдерживает в течение нескольких минут пребывание в сауне с температурой в 100°C и более. Даже у самых отчаянных не возникнет желание вместе с тем сунуть палец в кипящую воду, хотя температура воды одинакова с сауной. Субъективные восприятия температуры даже в быту обладают информативностью в достаточно узком динамическом диапазоне. Родители грудных детей, готовя ванну для малыша, «измеряют» температуру погружением в воду локтевого сгиба, который, оказывается, может «работать термометром» с точностью $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$. При всех достоинствах и простоте перцепционного (чувственного) метода восприятия температуры, он слабо пригоден для количественных характеристик термодинамических и молекулярных процессов.

Первыми, кому в практической деятельности потребовалось оперировать с понятиями тепла и холода были древние врачи, занятые приготовлением лекарственных снадобий. Врачам была нужна шкала температурной градации, в частности градации температуры человеческого тела. Врачеватели заметили, что температура тела является индикатором состояния организма. Холод по их понятиям характеризовался влажностью, а теплота тела – сухостью. Галеном во II в. н.э. была введена шкала, состоящая из 12 температурных режимов.

Чтобы оценить температуру количественно необходимо привлечь к этому процессу какой-нибудь подходящий физический процесс, ход которого бы зависел от температуры, желательно линейно. Судя по историческим публикациям первому, кому пришла такая идея Филону Александрийскому, жившему в Древней Греции в районе 250 г. до н.э.[8]. Филон опубликовал обширный трактат «Механика», где в разделе «Пневматика» описал устройство и принцип действия первого термоскопа (рис. 1.12). Термоскоп представлял собой две связанные трубкой сферы, одна из которых была «пустой», а вторая частично заполнена водой. При помещении шара *a* на солнце из трубки во втором шаре начинают появляться пузырьки воздуха. Если затем поместить «пустой» шар снова в тень, то жидкость частично заполняет трубку. Проводя такие опыты Филон пришёл к выводу, что объём газа зависит от температуры, хотя до написания уравнения Клапейрона – Менделеева (1.2) было ещё далеко, тем не менее. Древние Греки всех удивляют своей прозорливостью.

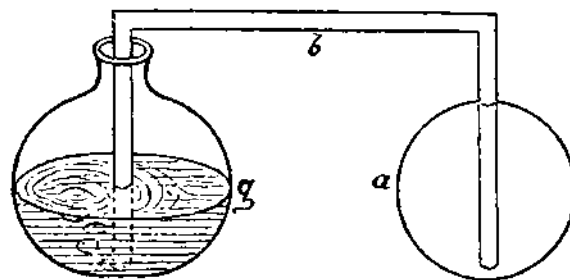


Рис. 1.12. Термоскоп Филона

Следующим был Герон, опять же Александрийский. Он упростил термоскоп Филона, заменив сосуд с водой стеклянной трубкой с капелькой окрашенной жидкости (рис.1.13). При нагревании или охлаждении воздуха в сферической колбе, капелька перемещалась по трубке. Для получения полноценного измерителя температуры осталось сделать последний шаг, проградуировать перемещение капли, совместив её движение со шкалой.

Количественная история науки о теплоте началась с Галилео Галилея. Галилей (1564 – 1642) был одним из первых, кто писал о механической природе тепла. Во времена Галилея в небе Европы появились две кометы [9]. Интерес простого люда к этим небесным явлениям был огромен. По поводу природы комет в обществе разгорелась нешуточная дискуссия, заставившая Галилея взяться за перо. Он, в отличие, от простолюдинов понимал, что свечение небесных тел связано с их нагреванием в результате механического взаимодействия со средой. Во времена Галилея с измерениями любых физических величин была большая неопределённость. Трудности возникали даже при измерении длин, объёмов и промежутков времени. Каждая, уважающая себя местность имела свои эталоны веса, длины и времени, сравнивать которые было делом более чем хлопотливым. Время измеряли гномонами (солнечными часами) и клепсидами (водяными часами), были ещё песочные часы, но эти «хронометры» не обеспечивали измерения, как длительных промежутков времени, так и коротких интервалов. Галилей придумал самый первый и простой измеритель. Наблюдая колебания паникадила в соборе в студенческие времена, он измерял период качания периодом собственного пульса. Этот же «секундомер» он использовал при определении величины уравнивания свободного падения. Бросая скреплённые цепочкой чугунные ядра и равноразмерные деревянные шары с Пизанской башни, наклонное положение которой как будто специально было для этого предназначено, Галилей со своими ассистентами – студентами, обнаружил, что частота пульса представляется грубым инструментом для измерения малых промежутков времени. Пытаясь «продлить» свободное падение, Галилей стал катать шары с наклонных плоскостей с малыми углами наклона к горизонту.

После совершенно блестящих механических экспериментов, Галилей осознал, что начинать термические исследования нужно с создания количественного измерителя температуры, попросту говоря, термометра. Термометр Галилея состоял из двух сферических сосудов, один из которых заполнялся водой, так же как и примыкающая к нему вертикальная стеклянная трубка. Датчиком служил верхний сосуд, при изменении температуры которого жидкость в трубке изменяла своё положение.

Строго говоря, это устройство ещё не являлось «чистым» термометром. Дело в том, что устройство Галилея реагировало не только на изменение температуры, но и на изменение атмосферного давления, о котором ещё понятия не имели. Это только ученик Галилея Эванджелиста Торричелли в 1715 г. открыл атмосферное давление. Устройство Галилея, таким образом, измеряло симбиоз атмосферного давления и температуры (рис. 1.14).

Так случилось, что мировым центром термометростроения стала Флоренция, где воду заменили спиртом, что дало возможность измерять отрицательные температуры. Термометры флорентинцев были настоящими произведениями искусства, их изготавливали с использованием золота, серебра и драгоценных камней.

Несмотря на привлекательный внешний вид, творения флорентийских мастеров ещё не могли претендовать на роль универсальных приборов. Не было универсальной шкалы, учёные были в поисках таковой. Так, например, небезызвестный Отто фон Герике (1602 – 1686), тот самый, что удивлял обывателей своими магдебургскими полушариями, которые ввиду нахождения в них вакуума, не могли разъединить 16 лошадей. Герике предложил за центральную температурную точку взять температуру, имеющую место при наступлении первых заморозков. Идея во многом конечно наивная, но Герике был первым, кто, пусть и мифическую, но поставил на шкале термометра точку, относительно которой производился отсчёт.

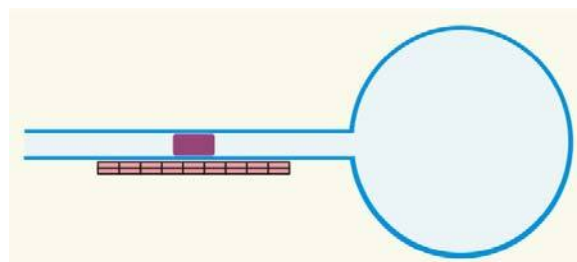


Рис. 1.13. Термоскоп Герона Александрийского

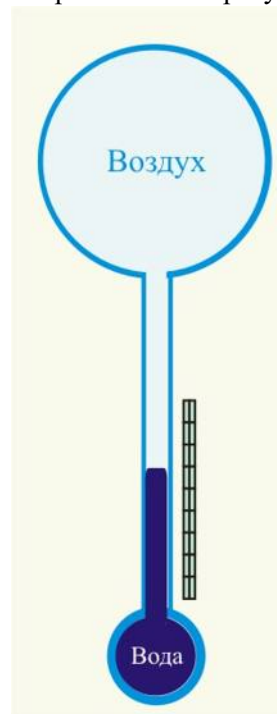


Рис. 1.14. Термометр Галилея

Проблемами термометрии занимался даже великий Ньютон. В 1701 г. он опубликовал, как всегда основательный трактат «О шкале степеней тепла и холода» в которой была обоснована пришедшая из древности двенадцатиградусная шкала. Ноль градусов Ньютон совместил так же как и теперь с температурой, в которой вода пребывает в трёх агрегатных состояниях, твёрдом, жидком и парообразном. Верхняя температура 12° соответствовала температуре тела здорового человека.

Постоянные точки на шкале температур, так называемые реперные точки были введены в 1703 г. французским физиком Амонтоном Гильомом (1663 – 1705). Он в мемуарах Парижской академии наук описал новую конструкцию термометра, где температура измерялась не по увеличению объёма газа, а по изменению его давления. Для этого Амонтон запер воздушный объём столбиком ртути. В этом термометре использовались две реперные точки. В качестве верхней эталонной точкой использовалась температура кипения воды. Выбор нижней точки менее понятен с позиций того времени. Было введено понятие «значительной степени холода», температуры при которой воздух теряет всю свою упругость. По современной шкале Цельсия это соответствовало температуре -240°C (!?). Естественно, что техника и технологии того времени не позволяли получать столь низкие температуры. Надо полагать, что к выбору нижней реперной точки Амонтон Гильом подошел путём теоретических размышлений, однако описание своих идей он не оставил. Последняя модель термометра Гельомона принципиально отличалась от всех предшественников. Рабочее тело было экранировано от атмосферы, воздушная трубка была запаяна, что сделало измеряемую физическую величину независимой от колебаний атмосферного давления.

Конструкция термометра в привычном для современности образе была предложена в 1724 г. голландским стеклодувом Даниелем Фаренгейтом (1636 – 1736). Спиртовые термометры Фаренгейта, изготавливаемые им в больших количествах, полностью согласовывались друг с другом, т.е. они были калиброваны относительно эталона. Секрет стеклодува был очень прост. Фаренгейт при калибровке своих термометров использовал несколько фиксированных реперных точек. В качестве самой нижней точки использовалась температура, при которой замерзала смесь воды, нашатыря и поваренной соли, таким составом смеси Фаренгейт добивался совпадения замерзания раствора с самой низкой температурой воздуха, зафиксированной суровой зимой 1709 г. Вторая точка соответствовала температуре таяния льда, ну а третья – температуре кипения воды. Верхняя реперная точка на этой шкале соответствовала 212°C . Шкала температур Фаренгейта до настоящего времени используется в Англии и США.

У французов из многих, существовавших в то время, около 1740 г. в обиход вошла шкала Реомюра (1683 – 1757), основанная на точках замерзания и кипения воды, причём температура кипения была принята равной 80°C . Проведя тонкие физические измерения, Реомюр вывел, что между выбранными точками вода расширяется на 80 тысячных своего первоначального объёма.

Привычная для нас шкала шведского физика Карла Фридриха Цельсия (1701 – 1744) появилась в 1742 г. Цельсий не стал заморачиваться на реперные точки, лежащие в области отрицательных температур. Разбив на 100 равных частей промежутки температур между температурой таяния льда и температурой кипения воды, он получившуюся шкалу перевернул в обратную сторону, чисто из практического удобства. Глубокого физического смысла в этом конечно не было, зато просто и удобно.

Две основные современные температурные шкалы Цельсия и Фаренгейта находятся не в очень простом соотношении (рис. 1.15)



Рис.1.15. Карл Цельсий

$$t_{\text{C}} = \frac{5}{9}t_{\text{F}} - 32, \quad t_{\text{F}} = \frac{9}{5}t_{\text{C}} + 32, \quad (1.14)$$

где t_C – температура, отсчитываемая по шкале Цельсия, t_F – температура по шкале Фаренгейта.

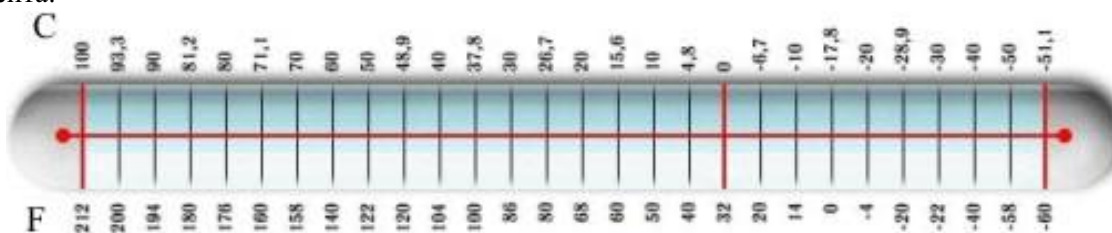


Рис. 1.16. Сравнение шкал Цельсия и Фаренгейта

Все описанные выше температурные шкалы являются эмпирическими, они построены на основе удобства пользования, не предполагая глубокого физического смысла. Большинство термометров в качестве принципиальной основы имеют термометрические тела, находящиеся в температурном контакте с телами, температура которых подлежит измерению. Индикатором температуры служит, так называемая, термометрическая величина. В качестве термометрического тела в современных термометрах, как правило, используют жидкость, например, – ртуть. Термометрической величиной служит объём жидкости.

В последнее время распространение получили измерители, основанные на изменении с температурой физических параметров, электрического сопротивления, ёмкости или индуктивности. Главное чтобы зависимости используемой величины от температуры была линейной однородной функцией. В этом случае, например, для измерителя на основе термосопротивления достаточно зависимости $R = f(t)$ сопоставить шкалу эталонного термометра. Шкалу эталонного термометра, в свою очередь, можно получить на основе закона Бойля – Мариотта: произведение объёма газа V данной массы газа на его давление p зависит только от температуры [1]

$$pV = CT, \quad (1.15)$$

где C – постоянная величина, определяемая физической природой газа и его массой. Так называемая, идеальная газовая шкала по сравнению с прочими имеет одно очень важное преимущество. Уравнение (1.15) с высокой степенью точности выполняется для большинства газов, т.е. величина определяемой температуры практически не зависит от типа используемого газа.

Из уравнения (1.15), в частности, следует, что при $T \rightarrow 0$, должно устремляться к нулю и давление, потому что объём, связанный с массой, бесследно исчезать не может. Это условие было принято называть абсолютным нулём температуры. Следует иметь в виду, что во многом эта величина мифическая, потому, что о ней попросту договорились. В соответствие с этой договорённостью, абсолютным нулём является такая температура, при которой прекращается тепловое движение молекул, остаётся только движение частиц, связанное с нулевой энергией. Абсолютный ноль является предельно низкой температурой, которая может быть достигнута. Температуры, отсчитываемые от абсолютного нуля, называются абсолютными температурами. Единица температуры в такой шкале именуется градусом Кельвина, названная в честь Лорда Кельвина. Поскольку как давление газа, так и его объём не могут быть отрицательными, то и температура по шкале Кельвина тоже не может иметь отрицательные значения. Между шкалами Кельвина и Цельсия существует простое соотношение

$$t = T - 273,15 \text{ } ^\circ\text{C}. \quad (1.16)$$

Термодинамическая (абсолютная) шкала температур имеет, в отличие от прочих шкал, глубокий физический смысл, так как связана с кинетической энергией теплового движения молекул, о чём будет более подробно сказано далее.



Рис. 1.17. Лорд Кельвин

1.6. Основные положения молекулярно-кинетической теории

Наблюдать воочию модель теплового движения молекул посчастливилось не физику, не химику, а ботанику, Роберту Броуну (1773 – 1858), хранителю научной библиотеки Королевской академии. Возвратившись из очередной географической экспедиции, Броун в тиши лондонского кабинета в 1827 г. изучал посредством микроскопа добытые экземпляры растений. Очередь дошла до цветочной пыльцы, представляющей собой, по сути, мелкодисперсные крупинки. Капнув на покровное стеклышко капельку воды, Броун внёс туда некоторое количество цветочной пыльцы. Посмотрев в микроскоп, Броун обнаружил, что в фокальной плоскости микроскопа происходит непонятное (рис. 1.18).

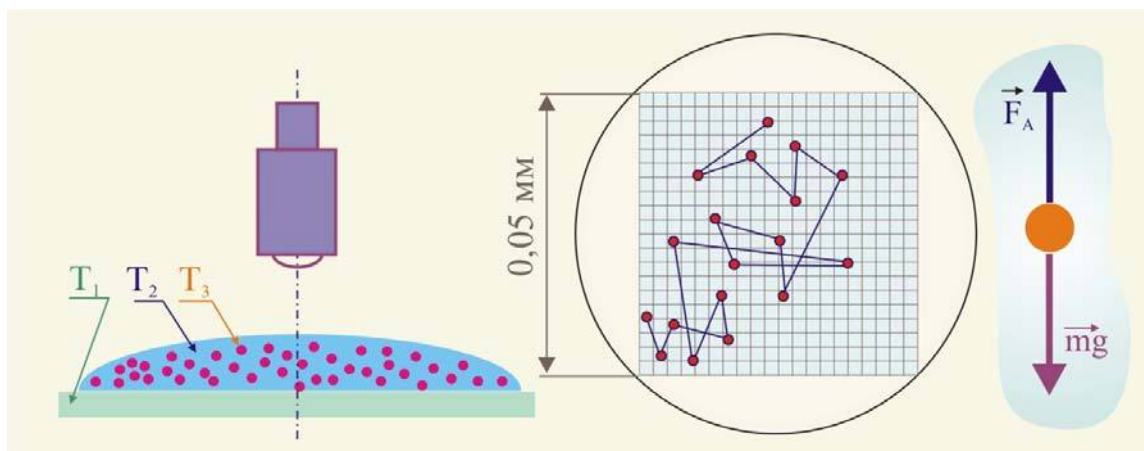


Рис. 1.18. Наблюдения Роберта Броуна

Частицы пыльцы постоянно перемещались хаотичным образом, не позволяя исследователю их рассмотреть. Первое, что пришло в голову ботанику – конвективные потоки. Разные температуры стекла T_1 , воды в капле T_2 и самих частичек T_3 вполне могли вызвать конвекционные тепловые потоки, которые и увлекали объекты наблюдения. Выждав время, когда температуры должны были сравняться, Броун снова устремил свой пытливый взор в микроскоп. Ничего не изменилось. Пыльца продолжала сновать. Пришла новая идея. На этот раз под подозрение попали английские кэбы, повозки для перевозки грузов и пассажиров, снабжённые деревянными колёсами с железными ободьями. Как предположил Броун, катясь по брусчатке мостовой, колёса экипажей содрагали землю и здания. Было решено эксперимент перенести в загородный дом, где нет кэбов, брусчатки и вообще, там спокойнее, чем в Лондоне. Но и эта уловка не принесла желаемых результатов. Необъяснимая суеда частиц продолжалась. Искерпав свои возможности усмирить непокорные пылинки, Броун решил поведать о своих наблюдениях коллегам. Опубликованная Броуном статья имела типичное для того неторопливого времени название: «Краткий отчёт о микроскопических наблюдениях, проведенных над частицами в июне и августе 1827 г., содержащимися в пыльце растений; и о существовании активных молекул в органических и неорганических телах».

По началу статья Броуна вызвала у специалистов недоумение, отчасти, наверное, ввиду необычности наблюдаемого явления, отчасти вследствие пространных разглагольствований автора о «живой силе», присущей органическим веществам. Вместе с тем, спустя некоторое время, факт нестандартного поведения частиц заинтересовал физиков. Голландец Корнабель в 1880 г. и француз Гуи в 1888 г. повели более тщательные наблюдения, из которых стало ясно, что степень подвижности частиц определяется их массой и температурой. Первоначально предположили, что наблюдаемые частицы движутся от ударов, получаемых от молекул окружающей их жидкости. При несоизмеримо больших размерах частицы получают одновременно множество ударов со всех сторон, поэтому результирующий импульс должен

быть равным или близким к нулю. В этой связи заметного движения крупных частиц не наблюдается. Если рассматривать частицы мелкие, как это случилось в опытах Броуна, то количество единичных импульсов, получаемых частицей с разных направлений, будет уже не одинаковым. Во-первых, число соударений станет несимметричным, во-вторых скорости с которыми будут подлетать молекулы жидкости к частице тоже будут неодинаковыми, поскольку они являются результатом обмена импульсами с соседними молекулами жидкости. Такая возможная двойная асимметрия сообщает частице некий результирующий импульс, под действием которого она получает некоторое перемещение r , которое будет продолжаться, пока новый результирующий импульс не изменит направление её перемещения.

Исследователи влияние внутренних течений жидкости отбросили сразу, потому что в области течения частички должны перемещаться в одном или близком направлении, на опыте такого не наблюдалось. Соседние частицы двигались совершенно независимо.

Ботанику, можно сказать, повезло. Броун совершенно случайно в качестве объектов исследования выбрал частицы, на которые в воде действовали две силы: сила тяжести и сила Архимеда, причём модули этих сил были практически одинаковы. Частицы находились в воде в состоянии безразличного равновесия. Физики совершенно справедливо предположили, что броуновское движение, так оно было названо в честь человека, впервые его наблюдавшего. Причиной такого движения являются беспорядочные столкновения частиц, в результате которых они обмениваются своими импульсами и энергиями, хаотически меняя направления своих перемещений, так что средняя величина перемещения

$$\langle r \rangle = 0. \quad (1.16)$$

Если перемещение броуновских частиц охарактеризовать величиной $\langle r^2 \rangle$, то она уже не будет эквивалентна нулю и для неё можно записать следующее уравнение движения [11]

$$m \frac{d^2 \langle r^2 \rangle}{dt^2} + \frac{1}{\zeta} \frac{d \langle r^2 \rangle}{dt} - 2m \left\langle \left(\frac{dr}{dt} \right)^2 \right\rangle = 0, \quad (1.17)$$

где m – масса частицы, ζ – коэффициент подвижности частицы, связывающий её скорость v с силой сопротивления F_μ

$$v = \frac{dr}{dt} = \zeta F_\mu. \quad (1.18)$$

Сила сопротивления сферических частиц в жидкости радиусом R определяется законом Стокса

$$\zeta = \frac{1}{6\pi\eta R}, \quad (1.19)$$

где η – коэффициент вязкости жидкости. Первое слагаемой в уравнении (1.17) представляет собой удвоенное значение кинетической энергии частицы

$$2K_0 = m \frac{d \langle r^2 \rangle}{dt^2} = m \langle v^2 \rangle. \quad (1.20)$$

Как будет показано далее, кинетическую энергию частицы можно выразить через термодинамические параметры, абсолютную температуру T и постоянную Больцмана k_B

$$\frac{m \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{i}{2} k_B T, \quad (1.21)$$

где $i = 3$ – число степеней свободы частицы. Решение уравнения (1.17) с учётом полученных соотношений имеет вид

$$\frac{d}{dt} \langle r^2 \rangle = 2k_B T \zeta \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{mB}\right) \right\}. \quad (1.22)$$

Величина $\exp(-t/mB)$ в нормальных условиях пренебрежимо мала, с учётом того, что при наблюдениях за броуновскими частицами $t \gg 10^{-5}$ с. В этом случае уравнение (1.22), характеризующее квадрат среднего перемещения, переписывается следующим образом

$$\Delta \langle r^2 \rangle = 2k_B T \zeta \Delta t. \quad (1.23)$$

Таким образом, квадрат перемещения частицы вдоль произвольной оси r пропорционален температуре среды и промежутку времени, в течение которого перемещение происхо-

дит. Вернувшись снова к наблюдениям Броуна и его последователей, учёные поняли, что ботаник обнаружил прекрасную физическую модель поведения молекул газа, которые, будучи предоставленные самим себе поведут подобным образом. Далее эта модель усложнялась и уточнялась, оставаясь основательным доказательным фактом теплового хаотического движения структурных элементов вещества.

Как отмечалось во введении, идеальные газы для проведения начального исследования молекулярно-кинетических характеристик вещества хороши уже тем, что молекулы движутся поступательно и не взаимодействуют, практически, друг с другом, как броуновские частицы. Это существенно упрощает теоретический анализ. Молекулы газа можно считать сферическими частицами, взаимодействующими со стенками ограничивающего сосуда и друг с другом по упругой схеме. Методы анализа столкновений абсолютно упругих шаров в классической механике наработаны, поэтому грех ими не воспользоваться. Представим самый простой случай столкновения молекулы с твёрдой упругой стенкой (рис. 1.19), когда вектор скорости подлетающей молекулы перпендикулярен поверхности стенки. Второй закон Ньютона в этом случае представится следующим образом

$$F\tau = 2mv. \quad (1.24)$$

Если молекула, что более правдоподобно, подлетает к стенке под некоторым углом α , то закон Ньютона переписывается так

$$F\tau = mv \cos \alpha - (-mv \cos \alpha) = 2mv \cos \alpha, \quad (1.25)$$

где F – сила взаимодействия, τ – время взаимодействия. Выделив единичную поверхность стенки, для единицы времени суммарный импульс представится так

$$P = 2 \sum_{k=1}^{k=n} m_i v_i \cos \alpha_i. \quad (1.26)$$

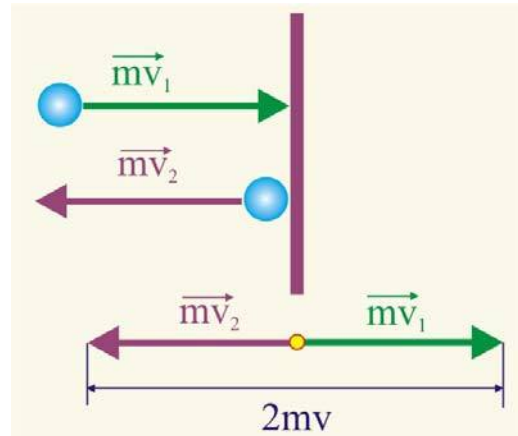


Рис. 1.19. Схема столкновения молекулы

В любом газе все направления поступательного движения молекул равновероятны, в объёме газа невозможно выделить направления, в которых бы молекулы двигались в больших количествах, а так же направления, в которых бы преобладали более быстрые или медленные молекулы. Если бы такая ситуация практически существовала, то давление на разные стенки ограничивающего сосуда было бы различным, чего не наблюдается.

На основании проведенного анализа можно сформулировать основные положения молекулярно-кинетической теории газов следующим образом:

1. Все газы состоят из структурных элементов, находящихся в постоянном хаотическом тепловом движении;
2. Скорость движения молекул определяется температурой газа.
3. Средние кинетические энергии молекул разных газов, находящиеся при одинаковой температуре, одинаковы.

1.7. Основное уравнение кинетической теории газов

Газ, запертый в сосуд, оказывает давление на его стенки. Это известно всем и давно. А почему это происходит и каков механизм возникновения этого явления не вполне очевидно. Много путаницы в понимание вносят наши ощущения. Первое, что вызывает противоречивые впечатления, это ощущения атмосферного давления, вернее отсутствие его ощущений. Действительно на поверхности моря давление атмосферного столба воздуха составляет примерно $p_0 \cong 10^5$ Па, это значит, что на каждый квадратный метр поверхности вне зависимости от её ориентации действует сила $F \cong 10^5$ Н, а на площадку $s = 1 \text{ см}^2$, соответственно $F \cong 10$ Н. Это много или мало? Достаточно, чтобы массе в 1 кг сообщить ускорение $a \cong 10 \text{ м/с}^2$. Почему же в таком случае мы не чувствуем этого давления? Это не совсем объективное ощущение. Наш организм начинает болезненно ощущать атмосферное давление при взлёте и посадке самолёта, например, особенно у людей с насморком. Это происходит от того, что давление по обе стороны барабанной перепонки неодинаково, вследствие чего она деформируется, провоцируя дискомфортные ощущения. В рабочем режиме носоглотки давление снаружи и внутри уха одинаково.

Как известно у человек, в основном, информацию об окружающем мире получает по трём независимым каналам. Мы видим, слышим и обоняем. Последние два канала напрямую связаны с предметом настоящего рассмотрения, с молекулярной физикой. Наш слух устроен так, что волнообразные движения воздуха приводят в колебательное движение барабанную перепонку, которая подобно мембране микрофона является приёмником волн акустического диапазона 20 Гц – 20 кГц (в случае идеального слуха). Чувствительность барабанной перепонки такова, что наши органы слуха не воспринимают отдельных ударов молекул, которые путешествуют прямолинейно со скоростями, соизмеримыми со скоростями пуль из современного огнестрельного оружия. С пулями молекулы можно сравнивать только по скорости, то что касается массы, то тут они не совпадают примерно на 23 порядка, если принять массу пули равной 10^{-3} кг, а массу молекулы – 10^{-26} кг. Импульс, передаваемый молекулой, будет на 23 порядка меньше, чем у пули, отсюда и столь разные эффекты. Это как при встрече комара с лобовым стеклом мчащейся автомашины. Эти два объекта получают равные импульсы, но с сильно разными последствиями для друг друга. Если бы наш слух, не к ночи будет сказано, стал бы «слышать» удары молекул воздуха о барабанную перепонку, то мы бы ощутили такой же звук как из телевизора, когда на него не поступает сигнала. Мы бы услышали, так называемый белый шум, состоящий из множества гармонических колебаний различных частот и амплитуд. Мы бы начали «слышать» атмосферное давление.

Что же такое давление газа? Почему оно возникает? Какие параметры микросостояния определяют его величину? На все это вопросы на количественной основе отвечает основное уравнение кинетической теории.

Уравнение называется основным, потому что с его помощью можно получить все газовые законы, установленные вначале экспериментально, и найти теоретически обоснованную количественную зависимость кинетической энергии молекул от температуры. Наконец Разобраться с физическим смыслом давления, одного из основных макропараметров, который, как и все прочие, определяется состоянием вещества на микроуровне.

Рассмотрим сферический объём идеального газа некоторого радиуса R , содержащий N^* молекул идеального газа (рис.1.20). Состояние газа сопровождается соударениями молекул друг с другом и со стенками. Выделим мысленно из всего ансамбля хаотично движущихся молекул одну и предположим, что за рассматриваемый промежуток времени «меченная» молекула перемещается по траектории ABC, причём в точке B молекула взаимодействует со стенкой. После отскока молекула перемещается по хорде BC, при этом уравнение второго закона Ньютона при абсолютно упругом ударе запишется по аналогии с уравнением(1.25)

$$P_k = F_k \tau = 2m_0 v \cos \varphi, \quad (1.27)$$

Таким образом от момента удара молекулы о стенку в точке В до следующего аналогичного события в точке С она проходит прямолинейный путь

$$s = 2R \cos \varphi. \quad (1.28)$$

Рассматриваемая ситуация может наблюдаться только в достаточно разреженном газе при относительно малой величине N^* . Определим далее частоту столкновений молекулы со стенками, которая будет пропорциональна скорости и обратно пропорциональна пройденному расстоянию [1]

$$v = \frac{v}{2R \cos \varphi}. \quad (1.29)$$

В единицу времени рассматриваемая молекула будет передавать стенке в течении v столкновений импульс

$$P_k = 2m_0 v \cos \varphi \cdot v = 2m_0 v \cos \varphi \frac{v}{2R \cos \varphi} = \frac{m_0 v^2}{R}. \quad (1.30)$$

Всеми N^* молекулами, находящимися в выделенном объёме сообщаемый в единицу времени импульс определится в виде суммы

$$P = \sum_{k=1}^{k=N^*} P_k = \frac{1}{R} \sum_{k=1}^{k=N^*} m_0 v^2. \quad (1.31)$$

Давление газа определится как сила, делённая на площадь

$$p = \frac{F}{s} = \frac{1}{R s \tau} \sum_{k=1}^{k=N^*} m v^2, \quad (1.32)$$

для единичного промежутка времени, где m – масса всего газа

$$p = \frac{1}{R} \frac{\sum_{k=1}^{k=N^*} m v^2}{4\pi R^2}. \quad (1.33)$$

Выделим в последнем уравнении величину сферического объёма, для чего поделим числитель и знаменатель на 3

$$p = \frac{\frac{1}{3} \sum_{k=1}^{k=N^*} m v^2}{\frac{4}{3} \pi R^3} = \frac{1}{3} \frac{\sum_{k=1}^{k=N^*} m v^2}{V}. \quad (1.34)$$

Умножим обе части уравнения (1.34) на объём V

$$pV = \frac{1}{3} \sum_{k=1}^{k=N^*} m v^2. \quad (1.35)$$

Чтобы в правой части уравнения (1.35) получить уравнение кинетической энергии, умножим и поделим на 2

$$pV = \frac{2}{3} \sum_{k=1}^{k=N^*} \frac{m v^2}{2} = \frac{2}{3} \sum_{k=1}^{k=N^*} \varepsilon_k, \quad (1.36)$$

где ε_k – кинетическая энергия «меченой» молекулы. Если все N^* молекул газа имеют одинаковые массы, то в уравнении (1.35) суммирование будет производиться только по скоростям. Умножим и поделим правую часть уравнение (1.35) на N^* с целью образования средней квадратичной скорости c

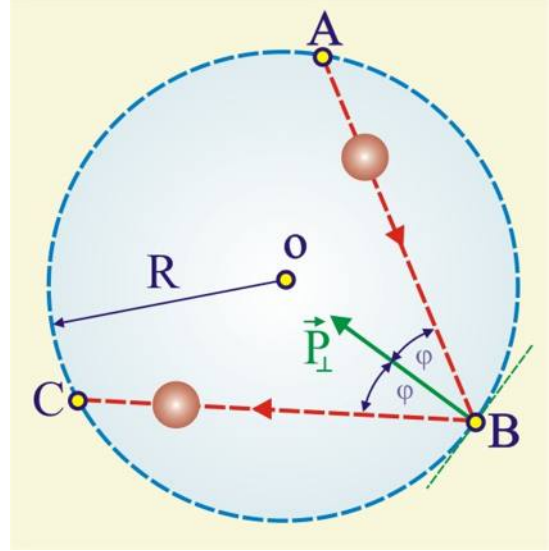


Рис. 1. 20. Взаимодействие молекулы со стенкой

$$pV = \frac{1}{3} m N^* \frac{\sum_{k=1}^{k=N^*} v_k}{N^*} = \frac{1}{3} N^* m c^2, \quad (1.37)$$

где c – средняя квадратичная скорость ансамбля N^* молекул, определяемая уравнением

$$c = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^{k=N^*} v_k^2}{N^*}}, \quad (1.38)$$

Уравнение (1.37) называется основным уравнением кинетической теории газов: **произведение давления идеального газа на его объём равно одной третьей произведения числа молекул на массу молекулы и среднюю квадратичную скорость.**

Основному уравнению кинетической теории газов можно придать более энергетический вид. Возвращаясь к уравнению (1.36) отметим, что сумма, стоящая в правой части представляет собой суммарную кинетическую энергию всех N^* молекул. Вводя обозначение

$$\sum_{k=1}^{k=N^*} \varepsilon_k = E^*, \quad (1.39)$$

получим окончательно

$$pV = \frac{2}{3} E^*. \quad (1.40)$$

т.е. **произведение давления газа на его объём равно двум третям кинетической энергии поступательного движения всех молекул, находящихся в данном объёме.**

Установим физический смысл давления, для чего поделит правую и левую часть уравнения (1.37) на объём газа V

$$pV = \frac{1}{3} N^* m c^2; \quad p = \frac{2}{3} \frac{N^*}{V} \langle \varepsilon \rangle = \frac{2}{3} n \langle \varepsilon \rangle \quad (1.41)$$

Другими словами, **давление газа равно одной третьей произведения концентрации молекул в данном объёме n на усреднённую величину кинетической энергии молекулы при её поступательном движении.**

Формуле давления можно придать несколько иной вид, представив среднеарифметическую скорость в явном виде

$$p = \frac{1}{3} n m \langle v^2 \rangle. \quad (1.42)$$

Давление идеального газа равно одной третьей произведения концентрации молекул, массы молекулы и квадрата средней квадратичной скорости.

Полученные выше уравнения позволяют получить уравнения основных газовых законов, открытых на основании многочисленных экспериментов в XVIII в.

Закон Бойля – Мариотта. Этот закон описывает, так называемый, изотермический процесс, который протекает при постоянной температуре, количестве и массе молекул, т.е. $\{N^*, m, T\} = \text{const}$. Запишем основное уравнение молекулярно-кинетической теории

$$pV = \frac{1}{3} N^* m c^2, \quad (1.43)$$

поскольку процесс протекает при постоянстве температуры, то средняя арифметическая скорость молекул в рассматриваемом объёме газа, тоже будет постоянной величиной. Другими словами, правая часть уравнения (1.43) будет оставаться постоянной при изменениях объёма и давления

$$pV = \text{const}. \quad (1.44)$$

Закон Дальтона. Если в сосуде находится смесь идеальных газов с концентрацией молекул $\{n_1, n_2, \dots, n_N\}$ при одинаковой температуре, то суммарное давление этих газов можно установить на основе анализа уравнения (1.41)

$$p = \frac{2}{3} \frac{N^*}{V} \langle \varepsilon \rangle = \frac{2}{3} n \langle \varepsilon \rangle. \quad (1.45)$$

Ввиду одинаковости температуры для всех компонент газовой смеси средние кинетические энергии молекул тоже будут одинаковыми

$$\langle \varepsilon_1 \rangle = \langle \varepsilon_2 \rangle = \dots = \langle \varepsilon_{N^*} \rangle. \quad (1.46)$$

Полное число молекул в объёме определится как

$$N_{\Sigma}^* = N_1^* + N_2^* + N_3^* + N_{N^*}^*,$$

или

$$n_{\Sigma} = n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_{N^*}. \quad (1.47)$$

Подставим уравнения (1.46) и (1.47) в уравнение (1.45)

$$p = \frac{2}{3} (n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_{N^*}) \langle \varepsilon \rangle = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_{N^*}. \quad (1.48)$$

Давление смеси газов равно сумме их парциальных давлений. Парциальным давлением называется давление, которое создавал бы газ в данном объёме, если бы он занимал весь объём, равный объёму всей смеси при такой же температуре.

Закон Авогадро характеризует изменение состояния двух газов, занимающих одинаковые объёмы при одинаковой температуре. Запишем основное уравнение (1.43) для двух произвольных состояний газа

$$pV = \frac{2}{3} N_1 \frac{m_1 c_1^2}{2}, \quad pV = \frac{2}{3} N_2 \frac{m_2 c_2^2}{2}. \quad (1.49)$$

Приравняем далее правые части уравнений

$$\frac{2}{3} N_1 \frac{m_1 c_1^2}{2} = \frac{2}{3} N_2 \frac{m_2 c_2^2}{2}, \quad \Rightarrow \quad N_1 \frac{m_1 c_1^2}{2} = N_2 \frac{m_2 c_2^2}{2}. \quad (1.50)$$

Так как температура газов одинакова, то будут одинаковы и средние кинетические энергии поступательного движения молекул, из чего следует, что

$$N_1 = N_2. \quad (1.51)$$

В одинаковых объёмах при равных температурах и давлениях содержат одинаковое число молекул.

1.8. Примеры применения уравнений молекулярно-кинетической теории

Пример № 1. Объём газа уменьшили в два раза, а температуру увеличили в полтора раза. Во сколько раз увеличилось давление?

1. Запишем уравнение состояния идеального газа, уравнение Клапейрона Менделеева для двух состояний газа, заданных в условии

$$\left. \begin{array}{l} p_1 V_1 = \nu R T_1 \\ p_2 \frac{V_1}{2} = \nu R \cdot 1,5 T_1 \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{2 p_1 V_1}{p_2 V_1} = \frac{T_1}{1,5 T_1}. \quad (1)$$

2. Определим отношение давлений

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{1,5 T_1 \cdot 2 V_1}{T_1 V_1} = 3. \quad (2)$$

Пример № 2. Для измерения собственного объёма сыпучего материала его помещают в цилиндр, который герметично закрывают поршнем. Затем измеряют давление воздуха p_1 и p_2 при одной и той же температуре и двух положениях поршня, когда суммарный объём воздуха и материала равен V_1 и V_2 . Каков объём материала по этим данным?

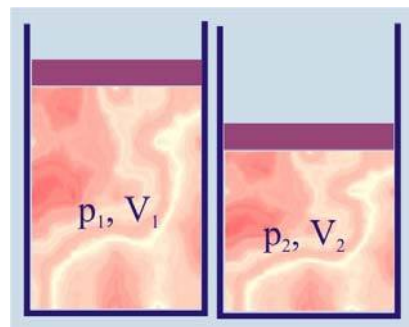
1. Объём сыпучего материала можно установить на основании анализа уравнений двух состояний газа между поршнем и сыпучим материалом при двух заданных положениях поршня, считая процесс изотермическим

$$\left. \begin{array}{l} p_1 (V_1 - V_x) = \nu R T \\ p_2 (V_2 - V_x) = \nu R T \end{array} \right\} \Rightarrow \quad (1)$$

$$\Rightarrow p_1 V_1 - p_1 V_x = p_2 V_2 - p_2 V_x$$

2. Решим уравнение (1) относительно искомой величины V_x

$$V_x = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{p_2 - p_1}. \quad (2)$$



Объём сыпучего материала

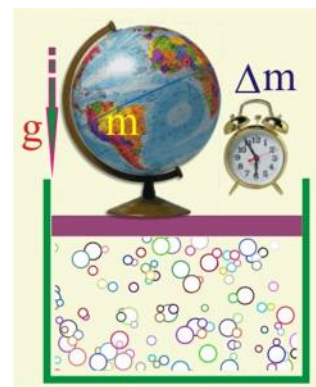
Пример № 3. Чтобы изотермически уменьшить объём газа в цилиндре с поршнем в n раз на поршень поставили груз массы m . Какой массы груз Δm следует добавить, чтобы объём уменьшился изотермически ещё в k раз?

1. Поскольку процесс изменения состояния газа под поршнем изотермический, то для трёх заданных состояний можно записать следующие соотношения

$$p_0 V_0 = \left(p_0 + \frac{mg}{s} \right) \frac{1}{n} V_0 = \left[p_0 + \frac{(m + \Delta m)g}{s} \right] \frac{1}{n+k} V_0, \quad (1)$$

где s – площадь поршня, V_0 – первоначальный объём газа до того как на поршень поместили массу m .

2. Из уравнения (1) следует, что



$$np_0 = p_0 + \frac{mg}{s}, \Rightarrow p_0 = \frac{mg}{s(n-1)}. \quad (2)$$

3. Подставим значение p_0 в уравнение (1)

$$\left[\frac{mg}{s(n-1)} + \frac{mg}{s} \right] = \left[\frac{mg}{s(n-1)} + \frac{(m + \Delta m)g}{s} \right] \frac{1}{n+k}, \quad (3)$$

$$\left[\frac{mg}{s(n-1)} + \frac{mg}{s} \right] = \left[\frac{mg}{s(n-1)(n+k)} + \frac{(m + \Delta m)g}{s(n+k)} \right], \quad (4)$$

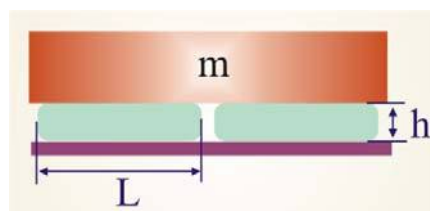
$$\frac{m}{n-1} + m = \frac{m}{(n-1)(n+k)} + \frac{m + \Delta m}{n+k}. \quad (5)$$

4. Разрешим уравнение (5) относительно искомой массы Δm

$$\Delta m = \frac{mn(k-1)}{n-1}. \quad (6)$$

Пример № 4. На два длинных цилиндрических мешка радиуса r и длины $L \gg r$, сделанных из нерастяжимого материала и заполненных газом, положили плиту массы m , в результате чего они сплюснулись до толщины $h \ll r$. Внешнее давление p_0 . Определить начальное давление в мешках, если температура газа в них не изменялась.

1. Изотермический процесс сжатия газа позволяет записать при учёте неизменности объёма (материал мешков нерастяжим) следующее соотношение для мешков, с учётом того, что изменение состояния газа в обоих мешках происходит при действии на них одной силы тяжести mg



$$p_x V_0 = \left(p_0 + \frac{mg}{2s} \right) V_0, \Rightarrow p_x = p_0 + \frac{mg}{2s}, \quad (1)$$

где s – площадь соприкосновения мешка с массой m , V_0 – первоначальный объём мешка.

2. Площадь контакта мешка определим из условия равенства первоначального конечного объёмов, с учётом того, что $L \gg r$ и $r \gg h$

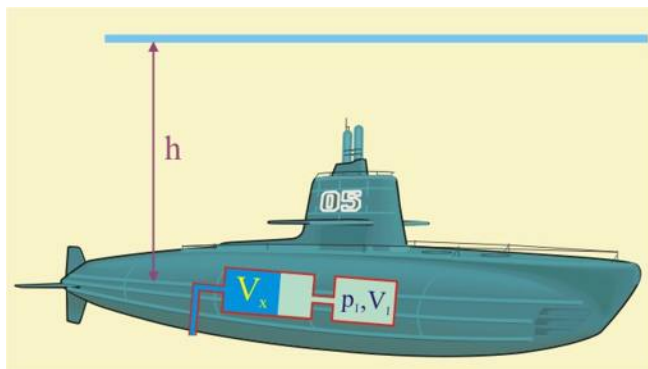
$$V_0 = V_x, \quad \pi r^2 L \cong sh, \Rightarrow s = \frac{\pi r^2 L}{h}. \quad (2)$$

3. Подставим значение площади из уравнения (2) в уравнение (1)

$$p_x = p_0 + \frac{mgh}{2\pi r^2 L}. \quad (3)$$

Пример № 5. Баллон вместимостью $V_1 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3$ наполнен воздухом при температуре $t_1 = 27^\circ \text{C}$ до давления $p_1 = 10 \text{ МПа}$. Какой объём воды можно вытеснить из цистерны подводной лодки сжатым воздухом этого баллона, если вытеснение производится на глубине $h = 40 \text{ м}$ при температуре $t_2 = 3^\circ \text{C}$?

1. Запишем уравнения для двух состояний газа. Начальным будем считать состояние газа в объёме V_1 при давлении p_1 и температуре T_1 , в конечном состоянии газ будет занимать объём $(V_1 + V_x)$. При соединении балластной цистерны и баллоном со сжатым воздухом, часть воды вслед-



ствие разности давлений будет вытесняться, до тех пор пока внешнее гидростатическое давление не станет равным давлению сжатого воздуха

$$\left. \begin{aligned} p_1 V_1 &= \nu R T_1 \\ (p_0 + \rho g h)(V_x + V_1) &= \nu R T_2 \end{aligned} \right\}. \quad (1)$$

2. Поделим систему уравнений (1) почленно

$$\frac{p_1 V_1}{(p_0 + \rho g h)(V_x + V_1)} = \frac{T_1}{T_2}. \quad (2)$$

3. Определим из уравнения (2) величину объёма вытесненной воды

$$V_x = \frac{p_1 V_1}{1,07(p_0 + \rho g h)} - V_1, \Rightarrow V_x \cong \frac{1 \cdot 10^6 \cdot 5 \cdot 10^{-2}}{1,07(1 \cdot 10^5 + 4 \cdot 10^5)} - 5 \cdot 10^{-2} \cong 0,85 \text{ м}^3.$$

Пример № 6. На какую глубину в жидкость плотностью ρ необходимо погрузить открытую трубку длиной L , чтобы закрыв верхнее отверстие, вынуть столбик жидкости высотой $h = L/2$ при внешнем давлении p_0 ?

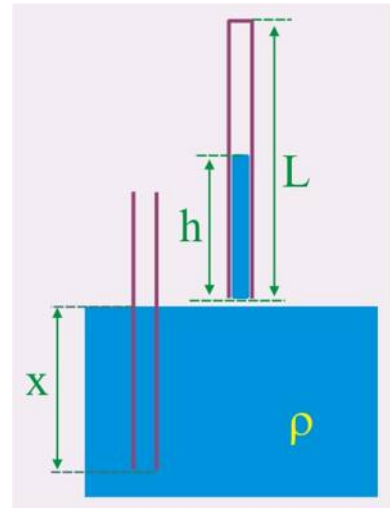
1. Так как процесс изменения состояния газа протекает при неизменной его температуре, то справедливо соотношение $pV = \text{const}$. В качестве первого состояния выберем случай когда открытая трубка погружена на величину x , второе состояние соответствует извлечённой трубке с жидкостью, высота столба которого равна $h = L/2$

$$p_0 \left(x - \frac{L}{2} \right) s = \frac{\rho g L}{2} \cdot \frac{L}{2} \cdot s, \quad (1)$$

где s площадь поперечного сечения трубки, $\rho g L/2$ гидростатическое давление, вызванное столбом захваченной жидкости.

2. Проведя преобразования уравнения (1) и сократив обе его части на площадь s , получим:

$$p_0 x - \frac{p_0 L}{2} = \frac{\rho g L^2}{4}, \Rightarrow x = \frac{L}{2} + \frac{\rho g L^2}{4 p_0} = \frac{L}{2} \left(1 + \frac{\rho g L}{2 p_0} \right). \quad (2)$$



Пример № 7. Идеальный газ находится в сосуде при давлении $p_1 = 2 \cdot 10^6$ Па и температуре $t_1 = 27^\circ \text{C}$. После нагревания на $\Delta t = 50^\circ \text{C}$ в сосуде осталось половина первоначальной массы газа. Определить установившееся давление.

1. Постоянство объёма сосуда при происходящих процессах позволяет записать уравнения Клайперона Менделеева в следующем виде

$$\left. \begin{aligned} p_0 V &= \frac{m}{\mu} R T_1, \\ p_1 V &= \frac{m}{2\mu} R T_2. \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{p_0}{p_1} = \frac{2 T_1}{T_2}, \Rightarrow p_1 = \frac{p_0 T_2}{2 T_1} \cong \frac{2 \cdot 10^6 \cdot 350}{2 \cdot 300} \cong 1,67 \cdot 10^6 \text{ Па}.$$

Пример № 8. Давление воздуха внутри бутылки равно $p_1 = 0,1$ МПа при температуре $t_1 = 7^\circ \text{C}$. На сколько нужно нагреть бутылку, чтобы из неё вылетела пробка? Без нагревания пробку можно вынуть силой $F = 10$ Н. Сечение пробки $s = 2 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$.

1. Процесс изменения состояния газа в бутылке изохорный, так как в течение нагревания объём остаётся величиной постоянной. Запишем уравнения Клайперона Менделеева для состояний газа до нагревания и после вылета пробки

$$\left. \begin{aligned} p_1 V &= \nu R T_1, \\ \left(p_1 + \frac{F}{s} \right) V &= \nu R T_2. \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

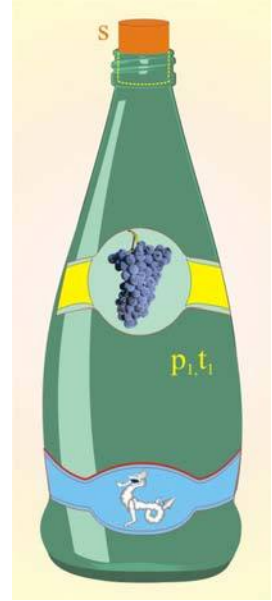
где F/s – избыточное давление в бутылке, достаточное для движения пробки в горлышке, V – объём бутылки, ν – количество вещества.

2. Поделим уравнения системы (1) почленно и разрешим полученное соотношение относительно конечной температуры T_2

$$\begin{aligned} \frac{p_1}{\left(p_1 + \frac{F}{s} \right)} &= \frac{T_1}{T_2}, \Rightarrow T_2 = \left(1 + \frac{F}{sp_1} \right) T_1 = \\ &= \left(1 + \frac{10}{2 \cdot 10^{-4} \cdot 1 \cdot 10^5} \right) \cdot 280 = 420 \text{ K}. \end{aligned} \quad (2)$$

3. Определим разность начальной и конечной температуры, т.е. – на сколько нужно нагреть бутылку

$$\Delta t = T_2 - T_1 = 420 - 280 = 140^\circ \text{C}. \quad (3)$$



Пример № 9. Зависит ли подъёмная сила аэростата от температуры окружающего воздуха, если при подъёме температура меняется линейно?

1. Подъёмная сила аэростата при прочих равных условиях зависит от разности плотностей воздуха ρ_1 и находящегося внутри газа ρ_2

$$F = (\rho_1 - \rho_2) g V \quad (1)$$

где V – объём аэростата.

2. Между плотностью и температурой существует зависимость, которую можно установить из уравнения Клапейрона Менделеева

$$p = \frac{m}{\mu V} R T = \rho \frac{R T}{\mu}. \quad (2)$$

3. Давление внутри и снаружи оболочки аэростата одинаково, поэтому уравнение (2) можно переписать для двух точек подъёма аэростата (двух температурных точек) следующим образом

$$\frac{\rho_1}{\mu_1} R T = \frac{\rho_2}{\mu_2} R T, \Rightarrow \frac{\rho_1}{\mu_1} = \frac{\rho_2}{\mu_2}. \quad (3)$$

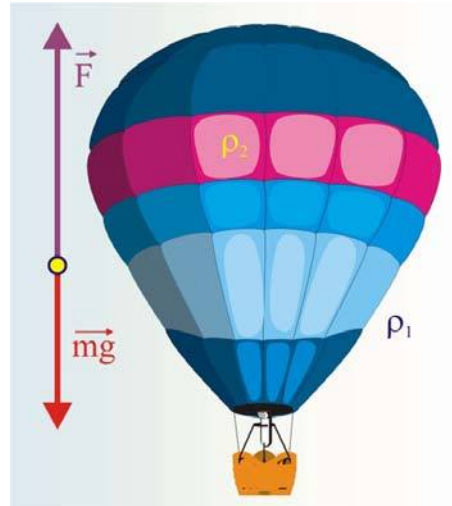
4. Перепишем последнее уравнение с учётом значения $\rho_2 = m_2/V$ и выразим комбинацию величин $\rho_1 V$

$$\frac{\rho_1}{\mu_1} = \frac{m_2}{V \mu_2}, \Rightarrow \rho_1 V = \frac{\mu_1}{\mu_2} m_2. \quad (4)$$

5. Подставим соотношение (4) в уравнение (1)

$$F = \rho_1 V g - \rho_2 V g = \frac{\mu_1}{\mu_2} m_2 g - \frac{m_2}{V} V g = m_2 g \left(\frac{\mu_1}{\mu_2} - 1 \right). \quad (5)$$

Как видно из полученного выражения (5), подъёмная сила аэростата не зависит от температуры.



Пример № 10. Фабричная труба высотой $h = 50$ м выносит дым при температуре $t_1 = 60$ °С. Определить перепад давлений в трубе, обеспечивающий тягу. Температура воздуха составляет $t_0 = -10$ °С, плотность воздуха принять равной $\rho_0 = 1,3$ кг/м³.

1. Тяга, возникающая в трубе, обусловлена двумя факторами. Во-первых, разностью гидростатических давлений ρgh , во-вторых, изменением плотности газа вследствие перепада температур на верхнем срезе трубы и окружающего воздуха.

2. Давления на уровне верхней точки трубы при температуре t_0 и на той же высоте при температуре t_1 можно записать следующим образом

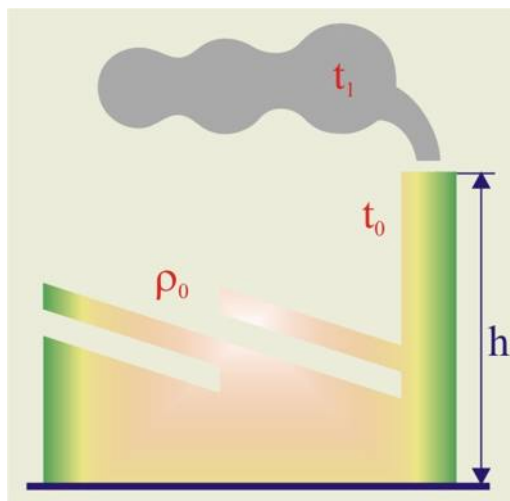
$$p_1 = p_0 - \rho_0 gh, \quad p_2 = p_0 - \rho_1 gh. \quad (1)$$

3. Выразим плотности ρ_0 и ρ_1 , используя уравнение состояния

$$\rho_0 = \frac{\mu p_0}{RT_0}, \quad \rho_1 = \frac{\mu p_0}{RT_1}. \quad (2)$$

4. Подставим значения плотностей ρ_0 и ρ_1 в уравнения (1) и найдём разность давлений

$$p_1 - p_2 = \Delta p = \frac{\mu p_0}{R} gh \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1} \right) \cong \frac{3 \cdot 10^{-2} \cdot 1 \cdot 10^5}{8} \cdot 10 \cdot 50 \left(\frac{1}{263} - \frac{1}{333} \right) \cong 124 \text{ Па}.$$



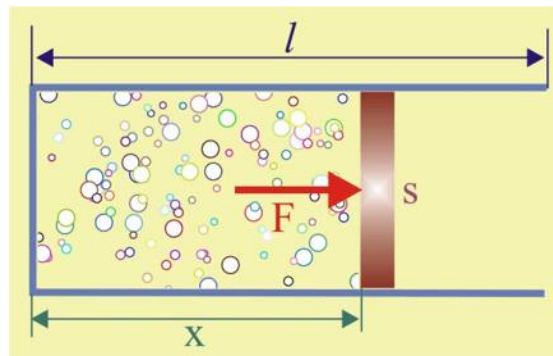
Пример № 11. В цилиндр длиной $l = 1,6$ м, заполненный воздухом при нормальном атмосферном давлении p_0 медленно вдвигают поршень площадью $s = 200$ см². Определить силу, действующую на поршень при его остановке на расстоянии $x = 0,1$ м от дна цилиндра.

1. Поскольку поршень вдвигается медленно, то процесс изменения газа можно считать изотермическим, для которого будет справедливым следующее соотношение

$$\begin{aligned} V_0 p_0 &= V_1 p_1, \Rightarrow \\ \Rightarrow p_1 &= \frac{V_0 p_0}{V_1} = \frac{\ell s p_0}{x s} = \frac{\ell p_0}{x}. \end{aligned} \quad (1)$$

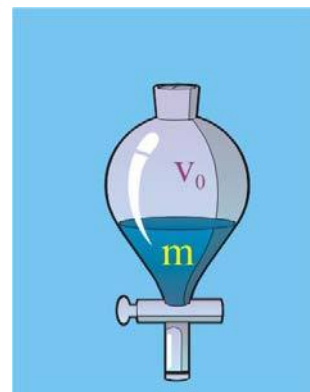
2. Зная величину давления и площадь, можно определить действующую на поршень силу

$$F = p_1 s = \frac{\ell p_0 s}{x} \cong \frac{1,6 \cdot 1 \cdot 10^5 \cdot 2 \cdot 10^{-2}}{0,1} \cong 3,2 \cdot 10^4 \text{ Па} \quad (2)$$



Пример № 12. Колба вместимостью $V_0 = 300$ см³, закрытая пробкой с краном, содержит разреженный воздух. Для измерения давления в колбе её погрузили в воду на малую глубину и открыли кран, в результате чего в колбу вошла вода массой $m = 292$ г. Определить первоначальное давление в колбе p_x , если атмосферное давление было равно $p_0 = 0,1$ МПа.

1. При открытии крана, находящийся в колбе воздух оказывается под действием атмосферного давления, под действием кото-



рого вода поступает в колбу. Объём поступившей воды определится как $V_1 = m/\rho$, воздух при этом займёт в колбе объём

$$V_0 - V_1 = V_0 - \frac{m}{\rho}. \quad (1)$$

2. Используя уравнение (1), опишем процесс изотермического изменения состояния воздуха в колбе

$$V_0 p_x = \left(V_0 - \frac{m}{\rho} \right) p_0, \Rightarrow p_x = p_0 \left(1 - \frac{m}{\rho V_0} \right) \cong 10^5 \cdot \left(1 - \frac{0,292}{10^3 \cdot 3 \cdot 10^{-4}} \right) \cong 2,67 \text{ кПа}.$$

Пример № 12. В баллоне содержится газ при температуре $t_1 = 100^\circ \text{C}$. До какой температуры нужно нагреть газ, чтобы его давление увеличилось в два раза?

1. По условию данной задачи объём нагреваемого газа не изменяется, поэтому процесс изменения состояния будет протекать по изохорному закону.

2. Составим на основании уравнения Клайперона – Менделеева следующую систему

$$\left. \begin{aligned} pV &= \nu RT_1 \\ 2pV &= \nu RT_x \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{p}{2p} = \frac{T_1}{T_x}, \quad (1)$$

из которой возможно определить искомую температуру T_x

$$T_x = 2T_1 = 2 \cdot 373 = 746 \text{ K} = 473^\circ \text{C}. \quad (2)$$

Пример № 13. При нагревании идеального газа на $\Delta T = 1 \text{ K}$ при постоянном давлении его объём увеличился на $1/350$ часть первоначального объёма. Определить первоначальную температуру газа T_x .

1. В данном случае имеет место изобарный процесс изменения состояния идеального газа, для которого справедливы уравнения

$$\left. \begin{aligned} pV_0 &= \nu RT_x \\ p \left(V_0 + \frac{1}{350} V_0 \right) &= \nu R(T_x + \Delta T) \end{aligned} \right\}. \quad (1)$$

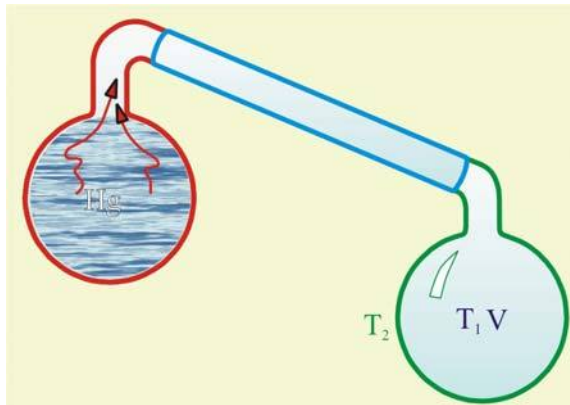
2. Поделим уравнение системы (1) почленно

$$\frac{V_0}{V_0 \left(1 + \frac{1}{350} \right)} = \frac{T_x}{T_x + \Delta T}, \Rightarrow T_x = \frac{\Delta T}{0,00286} \cong 350 \text{ K}. \quad (2)$$

1.2.14. Полый шар вместимостью $V = 10 \text{ см}^3$, заполненный воздухом при температуре $T_1 = 573 \text{ K}$, соединили трубкой с сосудом, наполненным ртутью. Определить массу ртути, вошедшей в шар после остывания воздуха в нём до температуры $T_2 = 293 \text{ K}$. Изменением объёма шара пренебречь.

1. Для определения массы вошедшей ртути необходимо вычислить изменение объёма газа ΔV при понижении температуры т.к. $m = \rho_{\text{Hg}} \Delta V$.

2. Изменение состояния газа происходит при постоянстве давления, т.е. по закону Гей-Люссака



$$\frac{V_1 - V_2}{V_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (1)$$

$$\Delta V = V_1 - V_2 = V_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right). \quad (2)$$

3. Подставим значение ΔV в уравнение массы

$$m = \rho_{\text{H}_2} V_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right) \cong 13,6 \cdot 10^3 \cdot 1 \cdot 10^{-5} \left(1 - \frac{293}{573} \right) \cong 0,066 \text{ кг}. \quad (3)$$

Пример № 15. Оболочка воздушного шара вместимостью $V = 800 \text{ м}^3$ полностью заполнена водородом при температуре $T_1 = 273 \text{ К}$. На сколько изменится подъёмная сила шара при повышении температуры до $T_2 = 293 \text{ К}$? Объём шара при этом не изменяется и нормальное внешнее атмосферное давление тоже. В нижней части шара имеется отверстие, через которое водород может выходить в атмосферу.

1. Изменение подъёмной силы аэростата будет происходить вследствие изменения плотности водорода, которая может быть найдена из уравнения Клайперона Менделеева

$$\rho_1 = \frac{p_0 \mu}{RT_1}, \quad \rho_2 = \frac{p_0 \mu}{RT_2} \quad (1)$$

2. Подъёмная сила аэростата определяется, при прочих равных условиях, разностью плотности окружающего воздуха и газа, которым наполнена оболочка. В данном случае будут иметь место соотношения:

$$F_1 = (\rho_0 - \rho_1)gV, \quad F_2 = (\rho_0 - \rho_2)gV, \quad (2)$$

3. Полагая далее объём шара и плотность воздуха ρ_0 постоянными величинами, определим изменение подъёмной силы в виде разности

$$\begin{aligned} \Delta F = F_2 - F_1 &= gV \frac{p_0 \mu}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \cong \\ &\cong 10 \cdot 800 \frac{1 \cdot 10^5 \cdot 2 \cdot 10^{-3}}{8} \left(\frac{1}{273} - \frac{1}{293} \right) \cong 50 \text{ Н} \end{aligned}$$



Пример № 16. При какой температуре кислород, находясь под давлением $0,2 \text{ МПа}$, имеет плотность $\rho = 1,2 \text{ кг/м}^3$?

1. Зависимость между давлением, плотностью и температурой определяется уравнением состояния

$$pV = (m/\mu)RT, \quad (1)$$

если его поделить на величину объёма V

$$p = \frac{m}{V} \frac{RT}{\mu} = \rho \frac{RT}{\mu}, \Rightarrow T_x = \frac{p\mu}{R\rho} \cong \frac{0,2 \cdot 10^6 \cdot 32 \cdot 10^{-3}}{8 \cdot 1,2} \cong 667 \text{ К}. \quad (2)$$

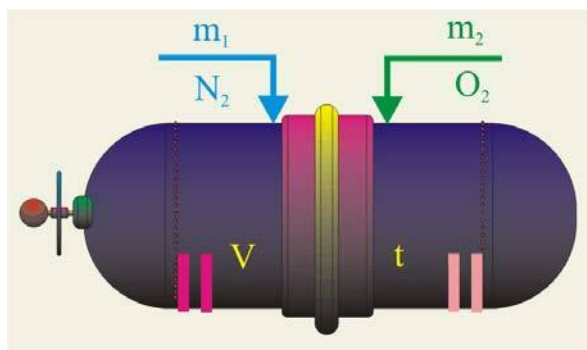
Пример № 17. В герметичную цистерну объёмом $V = 2 \text{ м}^3$ закачали $m_1 = 1,4 \text{ кг}$ азота и $m_2 = 2 \text{ кг}$ кислорода. Какое давление установится в цистерне при температуре $t = 27^\circ \text{C}$?

1. При наличии в одном объёме смеси нескольких газов, уравнение Клапейрона – Менделеева представляется следующим образом

$$pV = \left(\frac{m_1}{\mu_1} + \frac{m_2}{\mu_2} \right) \cdot RT. \quad (1)$$

2. Разрешим далее уравнение (1) относительно давления и подставим числовые значения величин

$$p = \frac{RT}{V} \left(\frac{m_1}{\mu_1} + \frac{m_2}{\mu_2} \right) \cong 1,4 \cdot 10^5 \text{ Па}. \quad (2)$$



Пример № 18. На дне сосуда, заполненного воздухом, находится стальной полый шарик радиусом $r = 2 \text{ см}$ и массой $m_1 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$. Какое давление нужно создать в сосуде, чтобы шарик «всплыл»? Процесс изменения состояния газа проходит по изотермическому закону при температуре $t = 20^\circ \text{C}$.

1. Подъём шарика станет возможным, когда сила Архимеда, приложенная к шару, будет больше силы тяжести, т.е.

$$m_1 g \leq \rho g \frac{4}{3} \pi r^3, \quad (1)$$

где ρ – плотность воздуха в сосуде, величина которой может быть выражена следующим образом

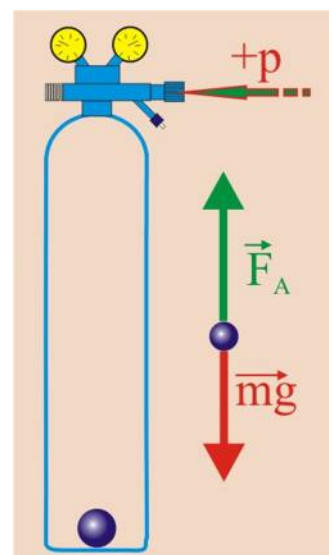
$$\rho = \frac{p\mu}{RT}. \quad (2)$$

2. Подставим значение плотности в уравнение (1)

$$m_1 \leq \frac{p\mu}{RT} \frac{4}{3} \pi r^3. \quad (3)$$

3. Решим уравнение (3) относительно искомого давления p

$$p \geq \frac{3m_1 RT}{4\pi r^3 \mu} \geq \frac{3 \cdot 5 \cdot 10^{-3} \cdot 8 \cdot 293}{12,56 \cdot 8 \cdot 10^{-6} \cdot 3 \cdot 10^{-3}} \geq 1,26 \cdot 10^8 \text{ Па} \quad (4)$$



Пример № 19. Сферический пузырёк воздуха всплывает в воде с постоянной температурой. На каком расстоянии h от дна его начальный радиус r станет в два раза больше? Диффузионными эффектами через стенку полости пренебречь. Атмосферное давление $p_0 = 0,1 \text{ МПа}$.

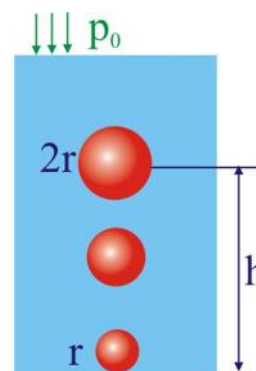
1. Всплытие пузырька в водной среде происходит при постоянстве температуры, поэтому, к содержащемуся в нём газу можно применить закон Бойля – Мариотта $pV = \text{const}$. На поверхности жидкости на пузырёк будет действовать нормальное атмосферное давление, а на искомой глубине h давление будет складываться из атмосферного и гидростатического давлений, т.е. $p = p_0 + \rho gh$.

2. Запишем уравнение Бойля – Мариотта для заданных условий

$$(p_0 + \rho gh) \frac{4}{3} \pi r^3 = p_0 \cdot \frac{4}{3} \pi (2r)^3. \quad (1)$$

3. Выразим из уравнения (1) величину h

$$h \cong \frac{7p_0}{\rho g} \cong \frac{7 \cdot 10^5}{1 \cdot 10^4} \cong 70 \text{ м}. \quad (2)$$



Пример № 20. Какое давление имеет азот (N_2) массой $m = 1$ кг в объёме $V = 1$ м³ при температуре $t = 27$ °C? Какова должна стать температура газа, чтобы давление выросло в 10 раз?

1. Давление газа при заданных условиях можно непосредственно найти из уравнения Клайперона – Менделеева

$$p = \frac{m}{\mu} RT \cong \frac{1}{28 \cdot 10^{-3}} 8,3 \cdot 300 \cong 9 \cdot 10^4 \text{ Па} . \quad (1)$$

2. Из уравнения (1) следует, в частности, что давление газа прямо пропорционально его абсолютной температуре, поэтому чтобы увеличить давление азота в 10 раз необходимо довести его температуру до 3000 К.

Пример № 21. Начальная температура в строении объёмом $V = 100$ м³ составляла $t_1 = 0$ °C, затем температуру повысили до $t_2 = 27$ °C. Как при этом изменится масса воздуха в доме, если во время процесса нагревания давление было постоянным $p_0 = 0,1$ МПа?

1. В соответствии с уравнением состояния идеального газа при нагревании объём газа увеличивается, объём же помещения остается постоянным, поэтому при сообщении помещения с атмосферой, часть нагретого воздуха должна выйти.

2. Запишем два уравнения состояния воздуха в комнате при условии постоянства объёма и давления

$$pV = \frac{m_1}{\mu} RT_1, \quad pV = \frac{m_2}{\mu} RT_2, \quad (1)$$

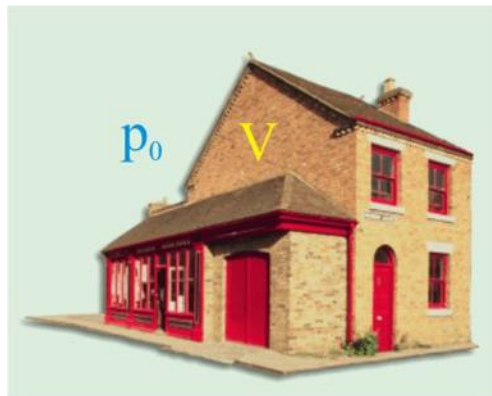
где m_1 – масса воздуха в холодном помещении, m_2 – в нагретом помещении.

3. Выразим из уравнений (1) массы

$$m_1 = \frac{pV\mu}{RT_1}, \quad m_2 = \frac{pV\mu}{RT_2}, \quad (2)$$

и найдём их разность

$$\Delta m = m_1 - m_2 = \frac{pV\mu}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \cong \frac{1 \cdot 10^5 \cdot 100 \cdot 3 \cdot 10^{-2}}{8,3} \left(\frac{1}{273} - \frac{1}{300} \right) \cong 11,8 \text{ кг} .$$



Пример № 22. Сколько молекул воздуха покидает комнату объёмом $V = 100$ м³ при изменении температуры от $t_1 = 0$ °C до 27 °C? Атмосферное давление равно $p_0 = 0,1$ МПа

1. Как следует из решения предыдущей задачи, при указанном нагревании помещение покидает $\Delta m = 11,8$ кг воздуха. Количество молекул определим, воспользовавшись определением количества вещества ν

$$\nu = \frac{\Delta m}{\mu} = \frac{N}{N_A} \Rightarrow N = \frac{\Delta m \cdot N_A}{\mu} \cong \frac{11,8 \cdot 6 \cdot 10^{23}}{3 \cdot 10^{-2}} \cong 23,6 \cdot 10^5 . \quad (1)$$

Пример № 23. К рычагам точных лабораторных весов подвешены два одинаковых сосуда. Один из них заполнен сухим воздухом, а второй влажным. Какой сосуд окажется тяжелее?

1. Равные объёмы при одинаковых температурах и давлениях содержат одинаковое число молекул, таким образом, во втором сосуде часть молекул воздуха заменена молекулами воды.

2. Масса газа в замкнутом объёме в заданной ситуации будет определяться молярной массой. Сухой воздух, на 78 % состоящий из азота на 21 % из кислорода имеет молярную массу $\mu_1 = 3 \cdot 10^{-3}$ кг/моль, в то время как, молярная масса воды $\mu_2 = 18 \cdot 10^{-3}$ кг/моль, следовательно, сосуд с сухим воздухом будет весить больше.

Пример № 24. По газопроводу с внутренним радиусом $r = 2$ см течёт пропан (C_3H_8) при давлении 0,5 МПа при температуре $t = 17^\circ C$. За время $\tau = 5$ мин сквозь поперечное сечение трубы переместилось $m = 5$ кг газа. Какова средняя скорость течения газа в трубопроводе?

1. Запишем уравнение состояния газа, полагая его идеальным

$$pV = \frac{m}{\mu} RT. \quad (1)$$

2. Выразим объём протекающего за заданное время газа через скорость и площадь поперечного сечения

$$V = vst. \quad (2)$$

3. Подставим значение объёма из уравнения (2) в уравнение (1)

$$pvst = \frac{m}{\mu} RT, \Rightarrow v = \frac{mRT}{\mu \pi r^2 \tau} \cong \frac{5 \cdot 8,3 \cdot 290}{44 \cdot 10^{-3} \cdot 10^5 \cdot 3,14 \cdot 4 \cdot 10^{-4} \cdot 300} \cong 7,25 \frac{м}{с}.$$

Пример № 25. Метеорологический зонд объёмом $V = 1$ м³ с весом оболочки и контейнера $m_0 = 200$ г заполняют при атмосферном давлении $p_0 = 0,1$ МПа горячим воздухом при температуре окружающей среды $27^\circ C$. Какую температуру должен иметь горячий воздух внутри зонда, чтобы он мог свободно парить в воздухе?

1. Состояние безразличного равновесия зонда будет иметь место при равенстве силы тяжести силе Архимеда. Сила тяжести зонда будет складываться из веса оболочки и веса содержащегося в ней воздуха

$$\rho_1 gV = \rho_2 gV + m_0 g, \quad (1)$$

где ρ_2 плотность горячего воздуха, $\rho_1 \cong 1,3$ кг/м³ плотность окружающего воздуха.

2. Из уравнения (1) следует, что

$$m_0 = (\rho_1 - \rho_2)V. \quad (2)$$

3. Выразим плотности горячего и холодного воздуха, воспользовавшись уравнением

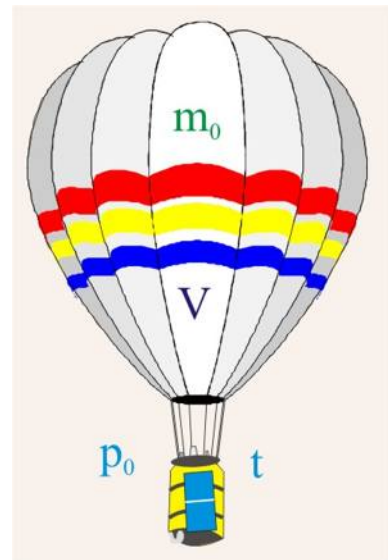
$$\rho_1 = \frac{p\mu}{RT_1}, \quad \rho_2 = \frac{p\mu}{RT_2}. \quad (3)$$

4. Поделим уравнения (3) друг на друга

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{T_2}{T_1}, \Rightarrow \rho_2 = \frac{\rho_1 T_1}{T_2}, \quad (4)$$

и подставим значение ρ_2 в уравнение (2)

$$m_0 = \left(\rho_1 - \frac{\rho_1 T_1}{T_2} \right) V, \Rightarrow T_2 = \frac{T_1}{1 - \frac{m_0}{\rho_1 V}} \cong \frac{300}{1 - \frac{0,2}{1,3 \cdot 1}} \cong 354 \text{ K} = 82^\circ C. \quad (5)$$



Пример № .26. Определить величину концентрации молекул воздуха в единице объёма при нормальных условиях.

1. Из уравнения Клапейрона – Менделеева определим объём одного моля газа $\nu = 1$ при нормальном давлении $p_0 \cong 0,1$ МПа и нормальной температуре $T_0 \cong 273$ К

$$V_0 = \frac{\nu RT_0}{p_0} \cong \frac{1 \cdot 8,3 \cdot 273}{10^5} \cong 22,65 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3. \quad (1)$$

2. В одном моле любого вещества, как известно, содержится N_A молекул, а их концентрация определится как

$$n = \frac{N_A}{V_0} \cong \frac{6 \cdot 10^{23}}{22,7 \cdot 10^{-3}} \cong 2,6 \cdot 10^{25} \frac{1}{\text{м}^3}. \quad (2)$$

Пример № .27. Вблизи поверхности Земли 78,08% молекул воздуха приходится на долю азота (N_2), 20,95% – на долю кислорода (O_2), 0,93% на долю аргона (Ar), 0,04% на долю всех остальных газов. Определить для нормальных условий парциальное давление газов и среднюю молекулярную массу воздуха.

1. Уравнение Клапейрона – Менделеева для каждого из компонентов воздуха запишется следующим образом

$$p(N_2)V = \frac{m(N_2)}{\mu(N_2)} RT, \quad p(O_2)V = \frac{m(O_2)}{\mu(O_2)} RT, \quad p(Ar)V = \frac{m(Ar)}{\mu(Ar)} RT. \quad (1)$$

2. По условию задачи: $m(N_2) = 0,781m$; $m(O_2) = 0,21m$; $m(Ar) = 0,1m$, где m – масса смеси.

3. Найдём плотность смеси, воспользовавшись уравнением

$$\begin{aligned} \rho = \frac{m}{V} &= \frac{p_0}{\left(\frac{0,781}{\mu(N_2)} + \frac{0,21}{\mu(O_2)} + \frac{0,1}{\mu(Ar)} \right) RT} = \\ &= \frac{10^5}{\left(\frac{0,781}{0,028} + \frac{0,21}{0,032} + \frac{0,1}{0,04} \right) \cdot 8,3 \cdot 273} \cong 1,2 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}. \end{aligned} \quad (2)$$

4. Определим парциальные давления газов

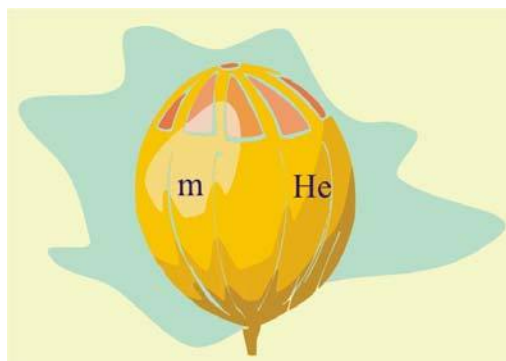
$$p(N_2) = \frac{m(N_2)}{V\mu(N_2)} RT = \frac{0,781}{\mu(N_2)} \rho RT = 1,2 \cdot \frac{0,781}{0,028} \cdot 8,3 \cdot 273 \cong 7,6 \cdot 10^4 \text{ Па}, \quad (3)$$

$$p(O_2) = \frac{m(O_2)}{V\mu(O_2)} RT = \frac{0,21}{\mu(O_2)} \rho RT = 1,2 \cdot \frac{0,21}{0,032} \cdot 8,3 \cdot 273 \cong 1,8 \cdot 10^4 \text{ Па}, \quad (4)$$

$$p(Ar) = \frac{m(Ar)}{V\mu(Ar)} RT = \frac{0,1}{\mu(Ar)} \rho RT = 1,2 \cdot \frac{0,1}{0,04} \cdot 8,3 \cdot 273 \cong 6,8 \cdot 10^3 \text{ Па}. \quad (5)$$

Пример № 28. В невесомой герметичной оболочке воздушного шара находится гелий. Определить подъёмную силу шара, если в нём находится $m = 5$ кг газа. Оболочка шара сделана из упругого материала и может свободно растягиваться.

1. Определим, воспользовавшись уравнением Клапейрона – Менделеева, массу вытесненного



шаром воздуха, с учётом равенства давлений внутри и вне шара

$$m_1 = \frac{\mu_1 p V}{RT}, \quad (1)$$

где $\mu_1 = 0,03$ кг/моль – молярная масса воздуха

2. С другой стороны, объём шара можно выразить из уравнения состояния гелия, находящегося внутри шара

$$V = \frac{\mu RT}{p}, \quad (2)$$

где $\mu = 0,004$ кг/моль – молярная масса гелия.

3. Подставим значение объёма из уравнения (2) в уравнение (1)

$$m_1 = \frac{\mu_1}{\mu} m. \quad (3)$$

4. Подъёмная сила шара определится в виде разности силы Архимеда и силы тяжести

$$F = m_1 g - mg = \left(\frac{\mu_1}{\mu} - 1 \right) mg \cong \left(\frac{0,03}{0,004} - 1 \right) \cdot 5 \cdot 10 \cong 325 \text{ Н}.$$

Пример № 29. Определить молекулярную формулу некоторого соединения углерода с водородом, если известно, что при температуре $t = 27^\circ \text{C}$ и давлении $p \cong 0,1$ МПа объём этого вещества составляет $V = 1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$, и имеет массу $m = 0,65 \text{ г}$.

1. Запишем искомую химическую формулу заданного вещества в виде C_xH_y , молярная масса в таком случае может быть представлена в виде

$$\mu = \mu(\text{C})x + \mu(\text{H})y = 12 \cdot 10^{-3} x + 1 \cdot 10^{-3} y, \quad (1)$$

где $\mu(\text{C}) = 12 \cdot 10^{-3}$ кг/моль – молярная масса углерода, $\mu(\text{H}) = 1 \cdot 10^{-3}$ кг/моль – молярная масса водорода.

2. Определим далее молярную массу заданного вещества с помощью уравнения состояния

$$\mu = \frac{mRT}{pV} \cong 44 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{моль}}. \quad (2)$$

3. Методом подбора несложно определить, что уравнение

$$44 = 12x + 1y, \quad (3)$$

справедливо при $x = 1$ и $y = 4$. Химическая формула соединения CH_4 .

Пример № 30. Тонкостенный резиновый шар с собственной массой $m = 0,06$ кг наполнен неоном и погружен в водоём на глубину $h = 120$ м, где он находится в состоянии безразличного равновесия. Определить массу неона, если температура окружающей его воды $t = +4^\circ \text{C}$, а атмосферное давление $p_0 \cong 0,1$ МПа.

1. Состояние равновесия между силой тяжести и силой Архимеда можно представить следующим уравнением

$$m_1 g + mg = \rho g V, \quad (1)$$

где m_1 масса неона, m масса оболочки, $\rho = 1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ плотность воды, V объём шара.

2. Запишем уравнение состояния неона внутри шара

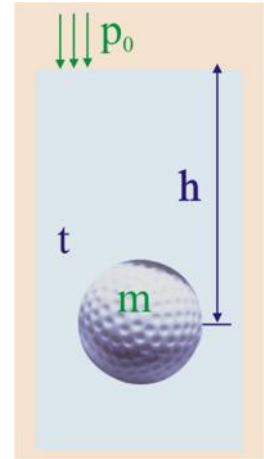
$$(p_0 + \rho gh)V = \frac{m}{\mu} RT. \quad (2)$$

3. Выразим из уравнений (1) и (2) объём

$$V = \frac{m_1 + m}{\rho} = \frac{mRT}{\mu(p_0 + \rho gh)}. \quad (3)$$

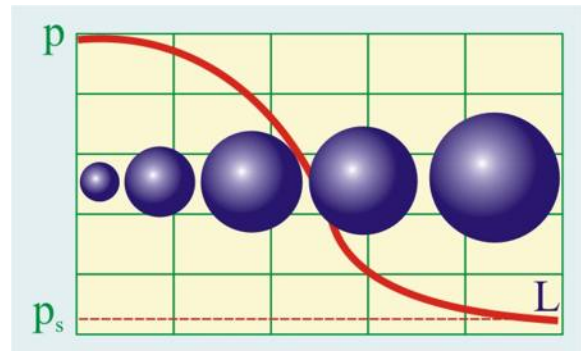
4. Уравнение (3) содержит одну неизвестную величину m_1

$$\begin{aligned} \rho mRT &= (m_1 + m)\mu(p_0 + \rho gh), \\ \rho mRT &= m_1 \mu p_0 + m \mu p_0 + m_1 \mu \rho gh + m \mu \rho gh, \\ \rho mRT - m \mu p_0 - m \mu \rho gh &= m_1 \mu p_0 + m_1 \mu \rho gh, \\ m_1 [\mu(p_0 + \rho gh)] &= m(\rho RT - \mu p_0 - \mu \rho gh), \\ m_1 &= \frac{m[\rho RT - \mu(p_0 + \rho gh)]}{[\mu(p_0 + \rho gh)]} \cong \frac{0,06[10^3 \cdot 8,3 \cdot 277 - 0,02(10^5 - 1,2 \cdot 10^6)]}{0,02 \cdot 1,3 \cdot 10^6} \cong 0,5 \text{ кг}. \end{aligned} \quad (4)$$



Пример № 31. Иногда из водопроводного крана вытекает вода, белая как молоко. Через непродолжительное время отстаивания вода снова становится прозрачной. Объясните это явление.

1. Газы в жидкостях, в воде в частности, могут находиться в двух состояниях. В растворенном состоянии молекулы газа, к воздуху это относится в полной мере, перемешаны с молекулами жидкости. В свободном состоянии газ присутствует в виде мельчайших, от нескольких долей до нескольких десятков микрон. Такие пузырьки с газом и парами жидкости могут достаточно долго существовать, и пока по не вполне понятным причинам не растворяются и не всплывают на поверхность. Такие микроскопические полости не видно не вооруженным глазом, вода сохраняет, при этом, прозрачность



2. В водопроводной системе поддерживается некоторое избыточное по сравнению с атмосферным давление, необходимое для подачи воды в верхние этажи домов и на возвышенности. При истечении из крана давление резко уменьшается на достаточно малой протяжённости струи L и понижается до давления насыщенных паров воды. При температуре $t \cong 10^\circ \text{C}$ давление насыщенных паров воды составляет $p_s \cong 1230 \text{ Па}$. Эта величина на несколько порядков меньше величины давления в трубопроводе $p \cong (2 - 7)10^5 \text{ Па}$.

3. Попадая в зону пониженного давления полости начинают быстро расти за счёт заполнения парами жидкости и растворёнными газами. При движении в трубопроводе полости находятся в состоянии равновесия, когда давление пара p_s , давление газа p_g и давление Лапласа, обусловленное кривизной поверхности $R_{g(0)}$ и поверхностным натяжением σ , компенсируются внешним давлением p

$$p = p_s + p_g - \frac{\sigma}{R_{g(0)}}. \quad (1)$$

4. Таким образом, в кране вода испытывает «холодное кипение», которое в гидродинамике и акустике называется кавитацией. После наполнения стакана водой после уменьшения интенсивности турбулентного движения пузырьки, придающие воде молочный цвет, под действием силы Архимеда начинают всплывать на поверхность, и вода приобретает свой обычный вид.

5. Аналогичные процессы протекают при откупоривании бутылок шампанского и газированной воды, с той разницей, что в бутылках содержится гораздо меньше кавитационных ядер (микроскопических полостей) чем в водопроводной воде.

Пример № 32. Согласно закону Бойля – Мариотта для идеального газа, находящегося при постоянной температуре справедливо уравнение $pV = \text{const}$. Почему же, в таком случае, при надувании щёк одновременно повышается и давление и объём?

1. Парадокса, естественно, в этой ситуации нет. Изотермический закон не нарушается. Объём ротовой полости у взрослого человека не превышает 0,5 литра, в то время как объём лёгких составляет порядка 3 – 5 литров.

2. Процесс надувания щёк заключается, если рассматривать только физическую сторону процесса, в повышении давления в ротовой полости за счёт энергии мышц. Имеется два сосуда переменного объёма, лёгкие и рот, из большего сосуда воздух подаётся в малый сосуд. Запишем уравнение состояния для ротовой полости во время надувания щёк

$$p(t) \cdot V(t) = \frac{m(t)}{\mu} RT, \quad (1)$$

в этом уравнении три постоянные величины: температура T , молярная масса μ и, разумеется, универсальная газовая постоянная R . Все остальные параметры, включая массу – переменные. Отсюда и несовпадение.



Пример № 33. Почему от горящих сухих поленьев время от времени с треском отлетают искры?

1. Древесина, как известно, структура рыхлая, например, бальза имеет минимальную плотность из всех пород дерева $\rho = 110 - 140 \text{ кг/м}^3$, берёза – $\rho = 500 - 800 \text{ кг/м}^3$, дуб – $\rho = 600 - 800 \text{ кг/м}^3$, что говорит о содержании в структуре дерева пор. В большинстве своём, поры представляют собой закрытые объёмы, заполненные воздухом.

2. При горении древесины повышается температура газа в порах, объём газа, при этом увеличивается. Процесс на начальной стадии прогрева можно описать уравнением Клапейрона Менделеева

$$pV = \nu RT, \Rightarrow V = \frac{\nu RT}{p}. \quad (1)$$

3. Предположим, что температура при горении древесины изменяется с 17°C до 400°C , т.е., примерно в 24 раза, причём наиболее быстро температура растёт, когда область горения расположена в непосредственной близости от замкнутого объёма газа. Взрывообразное увеличение объёма газа приводит к мгновенному взрывообразному же разрушению горящей поверхно-



сти, частицы которой в виде догорающих частиц разлетаются в сторону горячей поверхности.

4. Сырая древесина горит менее интенсивно. Пары воды, содержащиеся в полостях, замедляют нагревание, ограничивающая поверхность, деформируясь, растрескивается. Через образовавшиеся щели нагретый газ исходит наружу, не вызывая видимых эффектов.

Пример № 34. Сколько электронов содержится в объёме $V = 1 \text{ м}^3$ азота при нормальном атмосферном давлении $p_0 = 0,1 \text{ МПа}$ при температуре $t = 27^\circ \text{C}$?

1. Определим количество молей азота N_2 в заданном объёме, воспользовавшись уравнением состояния

$$pV = \frac{m}{\mu} RT, \Rightarrow v = \frac{m}{\mu} = \frac{pV}{RT}. \quad (1)$$

2. Количество атомов азота определится с помощью постоянной Авогадро с учётом того, что молекула азота состоит из двух атомов

$$N = 2N_A \frac{m}{\mu} = 2N_A \frac{pV}{RT}. \quad (2)$$

3. Количество электронов в атоме равно порядковому номеру элемента в периодической таблице Д.И. Менделеева. Атом азота имеет $z = 7$ электронов, поэтому уравнение (2) примет вид

$$N_e = 2N_A z \frac{pV}{RT} = 2 \cdot 6 \cdot 10^{23} \frac{10^5 \cdot 1}{8,3 \cdot 300} \cong 2,8 \cdot 10^{25}. \quad (3)$$

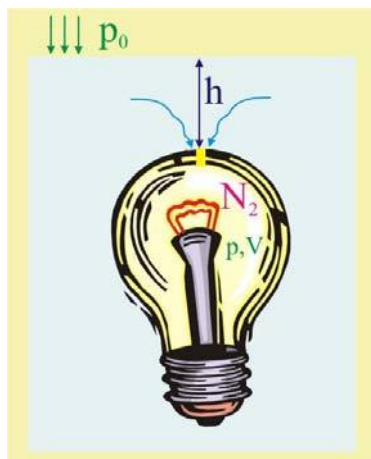
Пример № 35. На поверхность воды выливают каплю масла массой $m = 0,08 \text{ мг}$, которая, растекаясь, образует масляную плёнку в виде круга площадью $s = 200 \text{ см}^2$. Полагая, что толщина плёнки примерно равна диаметру молекулы масла, определить его величину. Плотность масла равна $\rho = 9,2 \cdot 10^2 \text{ кг/м}^3$.

1. Определим объём масла разлитого на поверхности воды $V = s \cdot d_0$, где d_0 – диаметр молекулы масла.

2. Выразим массу масла через его плотность и объём

$$m = \rho V = \rho s d_0, \Rightarrow d_0 = \frac{m}{\rho s} \cong \frac{8 \cdot 10^{-8}}{2 \cdot 10^{-2} \cdot 920} \cong 4,34 \cdot 10^{-9} \text{ м}. \quad (1)$$

Пример № 36. Электрическая лампа накаливания наполнена азотом (N_2) при давлении $p = 79,8 \text{ кПа}$. Объём колбы лампы равен $V = 500 \text{ см}^3$. Какое количество воды войдёт в лампу, если у неё отломить кончик на глубине 1 м от поверхности воды? Атмосферное давление принять равным $p_0 = 100 \text{ кПа}$.



1. Поскольку процесс протекает при постоянной температуре, то его можно описать уравнением изотермического процесса $pV = p_1V_1$, где p_1 , V_1 – давление и объем газа после заполнения лампы водой.

2. Давление в погруженном состоянии определится в виде суммы атмосферного давления и давления столба жидкости

$$p_1 = p_0 + \rho gh. \quad (1)$$

3. Подставим значение давления из уравнения (1) в соотношение изотермического процесса и решим его относительно объема V_1

$$pV = (p_0 + \rho gh)V_1, \\ V_1 = \frac{pV}{p_0 + \rho gh} \cong \frac{8 \cdot 10^4 \cdot 5 \cdot 10^{-4}}{1 \cdot 10^5 + 10^4} \cong 3,64 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3. \quad (2)$$

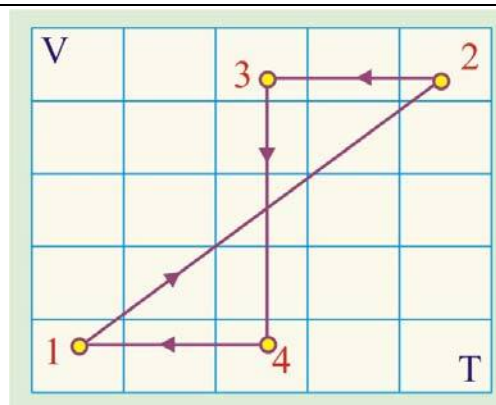
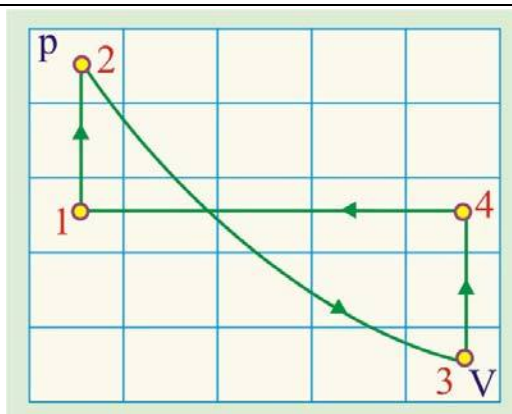
4. Определим далее объем вошедшей в лампу воды

$$V_x = V - V_1 = 13,6 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3. \quad (3)$$

Пример № 37. Приведен график изменения состояния идеального газа в координатах $P - V$. Представить этот процесс в координатах $V - T$

1. Переход 1 – 2 происходит при постоянном давлении, переход 2 – 3 происходит при постоянном давлении, процесс 3 – 4 протекает при постоянной температуре, переход 1 – 4 происходит по изотермической схеме.

2. Изобара (переход 1 – 2) в координатах $V - T$ будет проходить через начало координат под углом 45° к одной из осей. Изохоры (переходы 2 – 3 и 4 – 1) будут в данных осях параллельны горизонтальной оси, а изотерма (переход 3 – 4) будет перпендикулярен оси температур.



Пример № 38. Где наиболее вероятны утренние заморозки – на возвышенностях или в низинах?

1. Для атмосферного воздуха справедливо уравнение состояния идеального газа

$$pV = \frac{m}{\mu} RT, \quad (1)$$

откуда плотность газа определяется как

$$\rho = \frac{p\mu}{RT}, \quad (2)$$

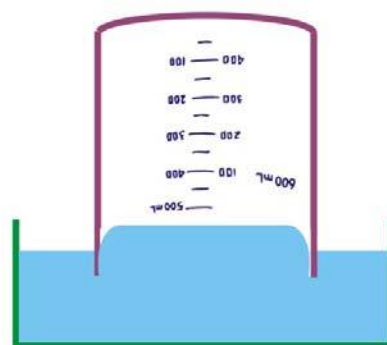
откуда следует, что с уменьшением температуры плотность газа растёт.

2. Изменение плотности газа с температурой будет приводить к тому, что вблизи земной поверхности за счёт конвекции будет скапливаться наиболее холодный воздух, что, собственно и приведёт к увеличению заморозков в низких местах.

Пример № 39. На блюдце с горячей водой опрокинули вверх дном стакан. Будет ли меняться уровень воды в стакане по мере остывания воды?

1. Между жидкостью и внутренней поверхностью стакана заключён некоторый объём воздуха, поэтому для него справедливо уравнение (1) предыдущей задачи. В правой части уравнения величины m , μ , R являются постоянными, а температура по мере остывания воды в стакане будет уменьшаться.

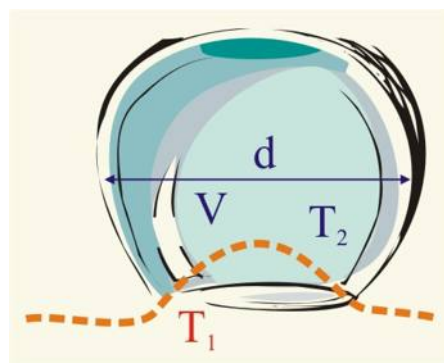
2. Уменьшение температуры по мере остывания воды приведёт к уменьшению давления в стакане. Разность внутреннего и внешнего давлений при наличии зазоров между дном блюдца и кромкой стакана приведёт к прониканию воды внутрь, уровень воды в стакане будет повышаться до момента выравнивания давлений.



Пример № 40. Почему нагретая медицинская банка «присасывается к телу человека»?

1. Перед тем как ставить медицинскую банку в неё на несколько секунд помещают горящий ватный тампон, смоченный спиртом, что приводит к нагреванию воздуха внутри банки. При опрокидывании банки к телу, находящийся в ней воздух начинает охлаждаться, сокращая свой объём.

2. Оценим изменение объёма воздуха при изменении температуры. Будем считать, что медицинская банка представляет собой сферу диаметром $d = 5$ см. Таким образом, объём воздуха, заключённого в банке равен



$$V = \frac{4}{3} \pi \frac{d^3}{8} \cong \frac{d^3}{2} \cong 4 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3. \quad (1)$$

3. Найдём количество вещества, заключённого в медицинской банке

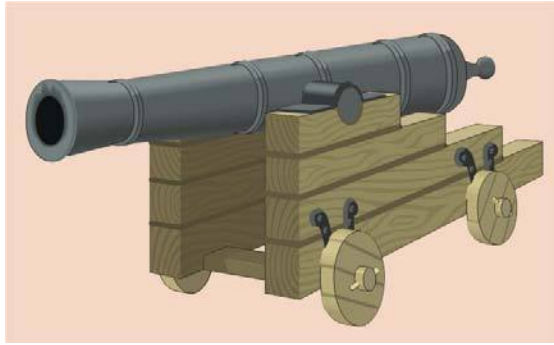
$$\nu = \frac{\rho V}{\mu} \cong \frac{1,3 \cdot 4 \cdot 10^{-6}}{0,03} \cong 4,3 \cdot 10^{-5} \text{ молей}. \quad (2)$$

3. Определим изменение объёма, считая что начальная температура воздуха в банке составляет 400°C , а конечная 40°C , т.е. $\Delta T \cong 360 \text{ K}$

$$p\Delta V = \nu R \Delta T, \Rightarrow \Delta V = \frac{\nu R \Delta T}{p} = \frac{4,3 \cdot 10^{-5} \cdot 8,3 \cdot 360}{10^5} \cong 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3. \quad (3)$$

Таким образом, объём уменьшается на $1,3 \text{ см}^3$, что и повлечёт за собой всасывание некоторой части тела человека внутрь банки, т.е. явление «присасывания».

Пример № 41. Почему с древнейших времён до нашего времени стволы артиллерийских орудий имеют утолщение у основания ствола, т.е. в казённой части?



1. Оценим изменение давления при сгорании пороха в момент перехода когда взрывчатое вещество перешло в газообразное состояние, считая что температура изменяется на $\Delta T \cong 3000 \text{ К}$, плотность вещества приближенно примем равной $\rho \cong 200 \text{ кг/м}^3$, молярную массу вещества $\mu \cong 0,05 \text{ кг/моль}$

$$\Delta p = \rho \frac{R\Delta T}{\mu} \cong 200 \cdot \frac{8,3 \cdot 3000}{0,05} \cong 1 \cdot 10^8 \text{ Па} . \quad (1)$$

2. Примем далее, что давление приложено к площади цилиндрической формы радиусом $r = 5 \text{ см}$ и протяжённостью $l = 20 \text{ см}$, другими словами $s = 2\pi r \cdot l \cong 0,03 \cdot 0,2 \cong 0,06 \text{ м}^2$.

3. Рассчитаем примерную величину действующей силы

$$F = \Delta p s \cong 6 \cdot 10^6 \text{ Н} . \quad (2)$$

3. Чтобы выдержать действие столь больших сил, диаметр казённой части орудий делается утолщённым относительно остальной протяжённости ствола. При движении снаряда по каналу ствола объём занимаемый пороховыми газами увеличивается, давление падает.

Пример № 42. Одну и ту же автомобильную шину накачивают до нужного давления два раза. Первый раз зимой, при температуре $t_1 = -33^\circ \text{С}$, а второй раз летом, при температуре $t_2 = +27^\circ \text{С}$. Одинаковое количество воздуха потребуется для достижения заданного давления?

1. Запишем уравнения Клайперона – Менделеева для двух состояний газа в покрышке и образуем систему

$$\left. \begin{aligned} pV &= \frac{m_1}{\mu} RT_1, \\ pV &= \frac{m_2}{\mu} RT_2 \end{aligned} \right\} , \quad (1)$$

где m_1, m_2 – масса воздуха в шине, соответственно зимой и летом.

2. Разрешим уравнения системы (1) относительно масс

$$\left. \begin{aligned} m_1 &= \frac{pV\mu}{RT_1}, \\ m_2 &= \frac{pV\mu}{RT_2} \end{aligned} \right\} . \quad (2)$$

3. Поделим почленно уравнения системы (2)

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{T_2}{T_1} = \frac{300}{240} = 1,25 , \quad (3)$$

как следует из уравнения (3), зимой для достижения требуемого давления потребуется по массе в 1,25 раза больше воздуха.



Пример №. 43. Технология изготовления ламп накаливания заключается в том, что из баллона откачивают воздух, а затем заполняют азотом при давлении ниже атмосферного. Из каких соображений выбирается количество азота в баллоне лампы?

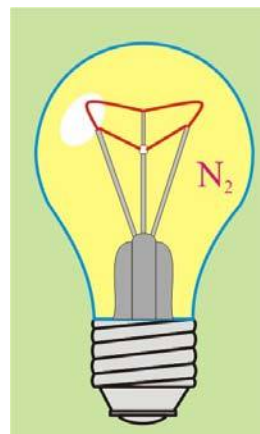
1. Воспользуемся некоторыми справочными данными и выберем требуемые для решения задачи параметры: температуру газа в рабочем состоянии примем равной 500 К, радиус сферической части лампы $r = 0,05$ м, молярная масса азота (N_2) = $28 \cdot 10^{-3}$ кг/моль.

2. В рабочем состоянии лампы давление азота не должно превышать атмосферного давления $p_0 = 0,1$ МПа, это позволит сделать стеклянный баллон лампы накаливания менее тонким

$$m = \frac{p_0 V \mu}{RT} \cong \frac{p_0 4\pi r^3 28 \cdot 10^{-3}}{RT} \cong$$

$$\cong \frac{1 \cdot 10^5 \cdot 4 \cdot 1,24 \cdot 10^{-4} 28 \cdot 10^{-3}}{8,3 \cdot 500} \cong 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ кг, .} \quad (1)$$

$$\nu = \frac{m}{\mu} \cong \frac{3,5 \cdot 10^{-4}}{28 \cdot 10^{-3}} \cong 0,0125 \text{ молей}$$

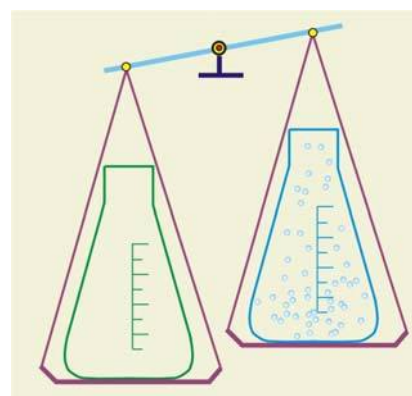


Пример № 44. Имеются две идентичные стеклянные колбы одинакового объёма. Одна колба заполнена сухим воздухом, а вторая – влажным. Какая из колб будет весить больше при использовании для их взвешивания точных лабораторных весов?

1. Как это ни покажется странным, но больший вес будет иметь колба с сухим воздухом. Чтобы в этом убедиться достаточно сравнить молярные массы воздуха $\mu_1 = 0,03$ кг/моль и воды $\mu_2 = 0,018$ кг/моль.

2. Поскольку один и тот же объём в первом случае содержит газ с большей молярной массой, а во втором часть молекул замещена паром воды с меньшей молярной массой, то «влажный» объём будет иметь большую массу. Это следует, в частности, из уравнения (1) предыдущей задачи

$$m = \frac{pV\mu}{RT}. \quad (1)$$



Пример № 45. Воздушный пузырёк сферической формы всплывает со дна глубокого водоёма. Будет ли изменяться при его подъёме величина выталкивающей силы?

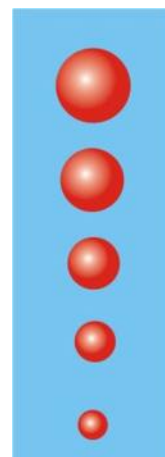
1. Пренебрегая диффузионными эффектами в процессе всплытия, условие равновесия воздушного пузырька радиуса R_0 в жидкости можно представить следующим образом

$$p_0 + \rho gh = p_g + \frac{2\sigma}{R_0} \quad (1)$$

где p_0 – атмосферное давление, ρ – плотность воды, σ – коэффициент поверхностного натяжения на границе раздела вода – воздух, R_0 – радиус воздушного пузырька, p_g – давление газа в пузырьке.

2. По мере всплытия пузырька будет уменьшаться величина гидростатического давления (h – уменьшается). Чтобы при этом равенство (1) сохранялось, необходимо, чтобы увеличивался радиус воздушной полости, т.е. её объём, который определяет величину силы Архимеда

$$F_A = \rho g \frac{4}{3} \pi R^3. \quad (2)$$



Пример № 46. Детский шарик радиусом $r = 12,5$ см наполнен водородом при нормальных условиях. При какой массе оболочки шарика он будет находиться в состоянии безразличного равновесия?

1. Результирующая сила, действующая на шарик, определится в виде разности силы тяжести и силы Архимеда

$$F_{\Sigma} = m_1 g - g(m_2 + m_3), \quad (1)$$

где m_1 – масса воздуха, находящегося внутри шарика, m_2 – масса водорода внутри шарика, m_3 – масса оболочки шарика.

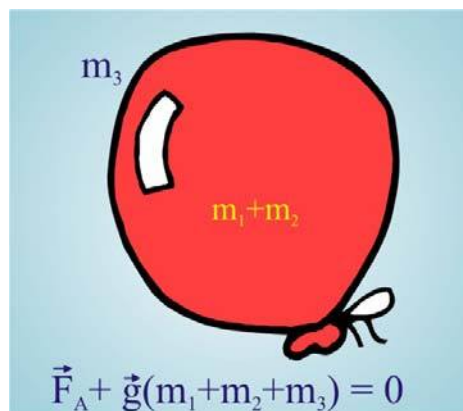
2. Перепишем уравнение (1) исходя из условия задачи $F_{\Sigma} = 0$

$$m_3 g = g(m_1 - m_2) \quad (2)$$

3. Величину $(m_1 - m_2)$ определим, воспользовавшись уравнением состояния газов в шарике

$$m_3 g = g \frac{p_0 V}{RT_0} (\mu_{\text{воз}} - \mu_{\text{водор}}),$$

$$m_3 = \frac{p_0 4\pi r^3}{3RT_0} (\mu_{\text{воз}} - \mu_{\text{водор}}) = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ кг}. \quad (3)$$



2. Распределение молекул по скоростям и координатам [13]

Проблема скоростей в молекулярной физике занимает особое место. Кинематическое описание движения в классической механике подразумевает, что такие характеристики как уравнения движения, траектория и перемещения исследуемых объектов известны. По крайней мере по уравнениям движения для заданного момента времени можно определить скорости и ускорения исследуемых частиц. К сожалению, в молекулярной физике методы, разработанные в механике, имеют весьма ограниченное применение ввиду огромного числа движущихся атомов, даже если они не взаимодействуют друг с другом, что имеет место в случае идеального газа.

Термодинамическая система, находящаяся в состоянии равновесия, характеризуется тем, что макропараметры остаются неизменными, т.е. давление, температура и объём не меняются во времени, чего нельзя сказать о микропараметрах. Напомним, что в соответствии с основными положениями молекулярно-кинетической теории вещества, все структурные элементы находятся в состоянии постоянного хаотического теплового движения. Другими словами в случае идеального газа молекулы или атомы движутся, сталкиваясь друг с другом и с ограничивающими поверхностями. В моменты столкновений частицы изменяют свои скорости по модулю и направлению. Хаотическое движение предполагает хаотическое изменение кинематических характеристик движения, однако специально поставленные эксперименты позволили установить средние значения скоростей.

Рассмотрение абсолютной хаотичности движения молекул позволило установить закономерности, которыми описывается состояние системы.

2.1. Закономерности в мире хаоса

Рассмотрим закрытый сосуд, заполненный идеальным газом, находящимся в состоянии термодинамического равновесия, что предполагает неизменность во времени его макрохарактеристик: давления, температуры, количества вещества и объёма. Предположим далее, что внешние условия таковы, что в сосуде (исследуемой термодинамической системе) не происходит перенос энергии, вещества, импульса и т.п. Многочисленными опытными наблюдениями установлено, что условия равновесия некоторого объёма газа характеризуются следующими характеристиками:

- молекулы газа по предоставленному ему объёму распределены с равномерной плотностью

$$n(\vec{r}) = \text{Const}, \quad (2.1)$$

- молекулы обладают скоростями, равномерно распределёнными по всем направлениям пространства, т.е. число молекул, движущихся одновременно в пространстве по любому направлению одинаково (рис 2.1). Если бы наблюдалось преимущественное направление движения, то имел бы место поток молекул в этом направлении, что на опыте не наблюдается. Следует отметить, что упругие соударения молекул друг с другом и со стенками сосуда не могут изменить эту ситуацию. Кроме того, модель идеального газа предусматривает пренебрежение суммарным собственным объёмом молекул по сравне-

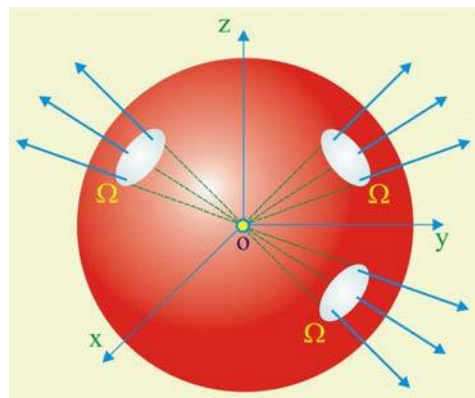


Рис. 2.1. Распределение молекул по направлениям движения

нию с предоставленным данной массе газа объёмом

$$\sum_{k=1}^{k=N} V_k \gg V_0, \quad (2.2)$$

где V_k – собственный объём некоторой k – той молекулы, V_0 – объём, занимаемый газом.

Введём далее понятие распределения. Рассмотрим следующий пример. Представьте себе, что вы находитесь в аудитории на лекции, где присутствует 100 студентов, точно знающих свой рост. На основании опроса была составлена табл. 2.1

Таблица 2.1

№	Интервал роста	Количество представителей в интервале
1	160 – 165 см	10
2	165 – 170	25
3	170 – 175	35
4	175 – 180	15
5	180 – 185	10
6	185 – 190	5

В физике и ряде других наук, где нужно разобраться в статистических массивах данных используют графическую интерпретацию табличных данных, строят гистограмму. Данные рис. 2.2 показывают, как выглядит распределение роста анализируемой группы студентов. Если такие же манипуляции провести на стадионе, где присутствует несколько тысяч орущих болельщиков, то гистограмма получится более наглядной и информативной, кроме того в ней будут присутствовать люди совершенно не высокие, например детки, которые тоже азартны и представители баскетбольно – волейбольного роста под два метра и более. Достаточно точно, с малым интервалом измеряемых величин и при достаточно большом количестве измерений можно получить, так называемую функцию распределения, в частности функцию распределения скоростей молекул.

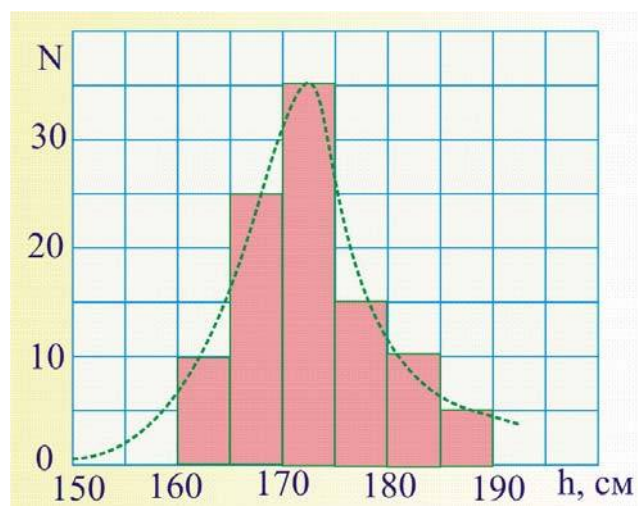


Рис. 2.2. Гистограмма

Для получения такой функции распределения потребуются некоторые сведения из статистической физики и теории вероятностей. Теория вероятностей, как известно, изучает достаточно часто встречающиеся в теории и практике случайные явления. Предположим, что некий процесс может воспроизводиться неограниченное число раз, при этом есть возможность измерять величины, характеризующие этот процесс. Типичным вероятностным процессом является подавляющее большинство азартных игр, например – игра в кости. Если мы 100 раз бросим кость, то выпадения числа 6 будет носить вероятностный характер, то же можно сказать о неперменном атрибуте казино – рулетке. Там появление «красного» и «чёрного» тоже определяется вероятностными законами.

Вероятностные подходы применимы не только к повторяющимся неограниченное число раз событиям, теория вероятностей может быть использована и для невоспроизводимых процессов, например для массовых явлений, таких как параметры выпущенной массово продукции и присутствия на многотысячном стадионе болельщиков заданного возраста, массы и роста.

С времён древних цивилизаций у людей появилась необходимость делать прогнозы. Во все времена людей интересовала демография, продуктивность основных пищевых культур,

поголовье домашних и диких животных, да мало ли еще, что было животрепещущим для наших далёких пращуров. С появлением таких понятий как налоги и подати, страхование сразу появилась острая необходимость прогнозирования доходов по этим статьям. Всё это носило вероятностный характер. Но вероятностные исследования серьёзными математиками начались с распространением в цивилизованном мире азартных игр. Природная любознательность исследователей и неистребимая жажда получения «дармовых» доходов подвигла азартных людей установить на научной основе свои шансы.

Всякому случайному событию можно сопоставить число, определяющее вероятность появления этого самого события. Вероятность некоторого случайного события определяется по логике вещей относительной частотой его появления в череде других точно таких же случайных событий. Чем чаще наблюдается заданное событие, тем его вероятность выше, естественно.

Предположим далее, что в процессе проведения некоего испытания появляется совокупность характеристик случайных событий $\{A, B, C, \dots, N\}$, например, во время любимой пиратской забавы – игре в кости (рис. 2.3). Кость, как известно, представляет собой кубик с равноценными рёбрами и гранями. При метании костей возможны всего шесть событий, выпадение чисел $\{1, 2, 3, \dots, 6\}$. Если произведено n метаний и событие A выпало $k_n(A)$ раз, то относительную частоту события A в данной серии испытаний можно математически записать так

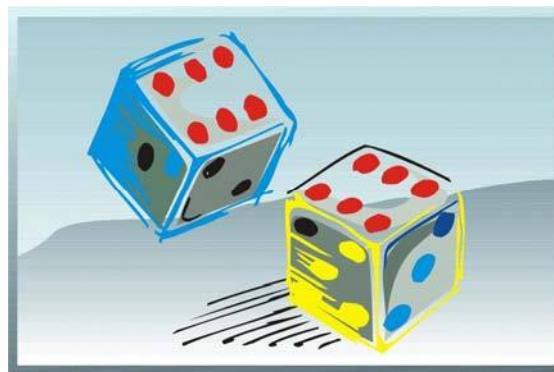


Рис. 2.3. Игра в кости

$$P_n(A) = \frac{k_n(A)}{n}. \quad (2.3)$$

Естественно предположить, что если число испытаний неограниченно увеличивать, то относительная частота примет некоторое фиксированное, характерное именно для этого испытания, значение. В этом случае

$$P_A = \lim_{n \rightarrow \infty} P_n(A), \quad (2.4)$$

Предел (2.4) называется вероятностью события A . Если игральную кость бросать многократно, то вероятность выпадения шести очков составит

$$P_{(6)} = \frac{1}{6} \cong 0,167.$$

Вероятность любого случайного события всегда заключена в интервале между нулём и единицей

$$0 \leq P(A) \leq 1. \quad (2.5)$$

Если событие невозможно, то его вероятность будет нулевой, а вот обратное утверждение, о достоверности события, строго говоря, не совсем корректно. При бросании монеты вероятность того, что она при падении станет на ребро в принципе не противоречит законам физики, другое дело что вероятность этого события весьма низка. Метание костей и монет являют собой пример случайных дискретных событий, но существуют и непрерывные потоки случайных событий. Возвращаясь к бушующему скопищу болельщиков на стадионе, выберем случайного фаната и определим вероятность того, что его рост составит 181, 457 см. Очевидно что вероятность этого события равна нулю, однако, если ходить с подобными намерениями на стадионы много раз, то ситуация может измениться, мы случайно выберем болельщика с заданным ростом.

Для устранения подобной двойственности вводится понятие плотности распределения или просто распределения. Зная распределение случайных величин, например роста или возраста людей на стадионе, можно определить какова вероятность присутствия болельщиков в заданном интервале роста. В ранее рассмотренном примере со студенческой аудиторией (рис. 2.2) вероятность роста между 175 и 180 см составляет $15/100 = 0,15$. Пунктирная

кривая, изображённая на этом рисунке представляет собой плотность вероятности. Следует оговориться, что построение кривой плотности необходимо выполнять при уменьшении интервала измерений.

Два события называются несовместимыми в том случае, если они по принципиальным соображениям не могут произойти одновременно. Если могут происходить два события одновременно, то уместен закон сложения вероятностей

$$P(A \cup B) = P(A) + P(B). \quad (2.6)$$

В качестве иллюстрации уравнения (2.6) снова помечем кости. Определим, какова вероятность того, что при однократном бросании кости выпадет чётное число 2, 4, или 6. Естественно, что вероятности, если не мухлевать, выпадения любого из этих чисел будут одинаковы

$$P(2) = P(4) = P(6) = \frac{1}{6}.$$

Вероятность выпадения чётного числа на основании уравнения (2.6) определится в виде следующей суммы

$$P(2 \cup 4 \cup 6) = \frac{1}{6} + \frac{1}{6} + \frac{1}{6} = \frac{1}{2}.$$

И прав был в этой связи французский математик Пьер Симон Лаплас (1749 – 1827), утверждавший, что теория вероятностей есть здравый смысл, сведенный к математическому исчислению.

Непрерывные события описываются кривой функции распределения. Так, если в примере с ростом большого количества людей функция распределения задана как $w(h)$, то бесконечно малая величина $w(h)dh$ будет представлять собой вероятность того, что рост заключён в интервале от h до $h + dh$. Если требуется вычислить вероятность того, что рост индивидуума находится в интервале $h_1 \leq h \leq h_2$, то надо просуммировать эти бесконечно малые величины, другими словами, вычислить площадь под отрезком кривой распределения, лежащим от h_1 до h_2

$$P(h_1, h_2) = \int_{h_1}^{h_2} w(h)dh. \quad (2.7)$$

Площадь под кривой всей функции распределения равна единице, поскольку появление всех возможных событий является величиной достоверной.

Произведением или пересечением вероятности появления двух независимых событий определяется как

$$P(A \cap B) = P(A)P(B). \quad (2.8)$$

Пересечение вероятностей имеет место, например, в случае, когда нужно вычислить вероятность того, что сумма выпавших при однократном метании двух костей 12 очков (рис. 2.3). Это может произойти только в том случае, если оба игральные приспособления возлягут шестёрками кверху. Отметим, что обе кости кувыркаются независимо друг от друга и положение одной кости не влияет на положение второй. В этом случае справедлив закон умножения вероятностей

$$P(12) = P(6) \cdot P(6) = \frac{1}{6} \cdot \frac{1}{6} = \frac{1}{36}.$$

При анализе случайных процессов часто приходится оперировать их усреднёнными по разным правилам средними значениями. Арифметическое среднее выборки случайных величин $\{x_1, x_2, x_3 \dots x_n\}$ равно

$$x_{ap} = \frac{\sum_{k=1}^{k=n} x_k N_k}{N}, \quad (2.9)$$

Статистическое среднее значение случайной величины x определится в виде предела

$$\langle x \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\sum x_k N_k}{N} = \sum x_k P_k, \quad (2.10)$$

где P_k – вероятность того, что случайная величина x принимает значение x_k . Возвращаясь к примеру с распределением роста 100 студентов в аудитории, отметим, что

$$\langle h \rangle = 160 \frac{10}{100} + 165 \frac{25}{100} + 170 \frac{35}{100} + 175 \frac{15}{100} + 180 \frac{10}{100} + 185 \frac{5}{100} = 170,25 \text{ см.}$$

Приведенные выше элементарные сведения из теории вероятностей применимы для распределения величин скоростей молекул в их непрерывном хаотическом тепловом движении.

2.2. Распределение молекул по скоростям

Хаотическое движение молекул идеального газа наблюдается и в том случае, если макропараметры, рассматриваемой массы газа $\{p, V, T\}$ принимают во времени фиксированные неизменные значения. Сталкиваясь друг с другом, и с ограничивающими стенками, невообразимо большое число молекул меняют направление и модули своих скоростей, однако, в бесконечной череде всех этих случайных событий квадрат скорости остаётся величиной постоянной, это следует из молекулярно-кинетической теории

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m}, \quad (2.11)$$

где m – масса молекулы, T – абсолютная температура газа, k_B – постоянная Больцмана. Представляет интерес вопрос о том, сколько или какая часть молекул в настоящий момент времени движутся с определённой скорости. Поскольку никаких объективных причин ограничивающих в разумных пределах скорости молекул нет, то функцию их распределения следует считать непрерывной. Предположим так же, что внешние условия на вид этой функции не влияют. С теоретических позиций не существует причин, по которым интервал скоростей молекул простирался бы от нуля до бесконечности. Хотя бесконечная скорость, практически реализована, не может быть. Этот невероятный случай не может быть реализован и в том случае, если все молекулы столкнутся таким образом, что, остановившись, отдадут всю энергию одной молекуле, которая приобретёт при этом большую, но не бесконечную величину скорости. Кроме того, теория относительности известная широким массам общественности как теория А. Эйнштейна, запрещает материальным объектам, каковыми являются молекулы, двигаться со скоростью света.

Созерцая достаточно примитивную функцию распределения рис. 2.2, может показаться, что в случае молекул необходимо определить число молекул, обладающих в данный момент времени той или иной величиной скорости. В такой постановке от усилий будет толку мало, потому что число молекул, имеющих в точности заданную скорость равно нулю. Дело в том, что количество различных скоростей молекул бесконечно, а их число большое, но конечное. В этой связи количество молекул, приходящихся на заданную величину скорости, стремится к нулю. Корректным является в этой ситуации вопрос о количестве молекул, обладающих некоторым интервалом скоростей.

Найти распределение молекул по скоростям – это значит определить, сколько молекул или, какая их часть из общего числа N имеют скорости, лежащие в интервале от v до $v + dv$.

Пусть ΔN – число молекул, обладающих скоростями в диапазоне значений от v до $v + dv$, которое в общем случае будет зависеть от:

- общего числа молекул, составляющих данную массу газа;
- величины интервала Δv ;
- значения выбранной скорости v .

Таким образом,

$$\Delta N = f(N, \Delta \vec{v}, \vec{v}), \quad (2.12)$$

где $\vec{v}$ – вектор заданной скорости с проекциями на оси декартовой системы координат $\{v_x, v_y, v_z\}$. Для дальнейшего анализа введём понятие объёма интервала скоростей $\Delta^3 v$, который определим как

$$\Delta^3 v = \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z. \quad (2.13)$$

Количество молекул, присутствующих в данный момент времени в элементарном объёме интервала скоростей представится функцией

$$F = \frac{\Delta N}{\Delta^3 v}, \quad F = \lim_{\Delta^3 v \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{\Delta^3 v} = \frac{dN}{d^3 v}, \quad (2.14)$$

где $d^3v = dv_x dv_y dv_z$ – величина, зависящая от общего числа молекул N и вектора скорости, т.е. $F = f(N, \vec{v})$. Пронормируем далее эту функцию относительно общего числа молекул и найдём предел отношения

$$n(\vec{v}) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{F(N, \vec{v})}{N} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \frac{dN}{d^3v}. \quad (2.15)$$

Как видно из уравнения (2.15) функция $n(\vec{v})$ зависит только от величины заданной скорости и определяет количество молекул, имеющих скорость в единичном интервале скоростей вблизи значения $\vec{v}$. Функция $n(\vec{v})$ называется функцией распределения молекул по скоростям. Судя по виду функции для различных газов, взятых в одинаковом количестве, и находящихся при одинаковых температурах и давлениях функция распределения будет идентичной. Определив вид функции $n(\vec{v})$ можно найти число молекул dN из общего их числа, скорости которых попадают в интервал $d\vec{v}$

$$dN(\vec{v}) = N n(\vec{v}) d^3v. \quad (2.16)$$

Поделим уравнение (2.16) на общее количество молекул

$$\frac{dN}{N} = n(\vec{v}) d^3v, \quad (2.17)$$

в результате чего получим вероятность того, что любая из молекул идеального газа обладает скоростью, лежащей в интервале $d\vec{v}$ вблизи скорости $\vec{v}$, а сама функция $n(\vec{v})$ имеет смысл плотности вероятности. Плотность вероятности должна удовлетворять очевидному условию

$$\int n(\vec{v}) d^3v = 1, \quad (2.18)$$

т.е. число молекул с произвольным значением скорости от 0 до ∞ в объёме V равно общему количеству молекул N . Теоретически вид функции $n(\vec{v})$ был впервые найден Джеймсом Клерком Максвеллом в 1859 г.

Рассуждения учёного были таковы. Если все направления движения молекул равноправны, то распределение должно быть изотропным и функция $n(\vec{v})$ не должна зависеть от направления скоростей, это значит, что плотность вероятности является функцией абсолютной величины скорости

$$|\vec{v}| = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}. \quad (2.19)$$

В зависимости от выбранной системы отсчёта вероятность может быть записана следующим образом. В декартовой системе координат:

$$\frac{dN}{N} = n(v) dv_x dv_y dv_z; \quad (2.20)$$

в цилиндрической системе:

$$\frac{dN}{N} = n(v) v_r dv_r dv_z d\phi; \quad (2.21)$$

в сферической системе:

$$\frac{dN}{N} = n(v) v^2 dv \sin \theta d\theta d\phi. \quad (2.22)$$

Рассмотрим далее процесс упругого столкновения двух молекул, движущихся со скоростями $\vec{v}_1$ и $\vec{v}_2$, после которого они приобрели скорости $\vec{v}_3$ и $\vec{v}_4$. Число столкновений в единицу времени в единице объёма должно быть пропорционально числу молекул со скоростями $\vec{v}_1$ и $\vec{v}_2$, т.е. произведению $n(v_1)n(v_2)$. При обратном соударении молекул со скоростями $\vec{v}_3$ и $\vec{v}_4$ произойдёт перераспределение значений и так далее. Последнее обстоятельство можно выразить математически

$$n(v_1)n(v_2) = n(v_3)n(v_4). \quad (2.23)$$

Уравнение (2.23) означает, что при упругих соударениях молекул энергия системы сохраняется

$$\frac{mv_1^2}{2} + \frac{mv_2^2}{2} = \frac{mv_3^2}{2} + \frac{mv_4^2}{2}. \quad (2.24)$$

Из уравнений (2.19) и (2.24) следует, что

$$v_4 = \sqrt{v_1^2 + v_2^2 - v_3^2}. \quad (2.25)$$

Возвращаясь к уравнению (2.23), превратим его в дифференциальное уравнение, для чего в начале прологарифмируем его

$$\ln n(v_1) + \ln n(v_2) = \ln n(v_3) + \ln n(v_4), \quad (2.26)$$

а затем продифференцируем по аргументу v_1 и по аргументу v_2

$$\frac{d \ln n(v_1)}{dv_1} = \frac{d \ln n(v_4)}{dv_4} \frac{\partial v_4}{\partial v_1}. \quad (2.27)$$

$$\frac{d \ln n(v_2)}{dv_2} = \frac{d \ln n(v_4)}{dv_4} \frac{\partial v_4}{\partial v_2}. \quad (2.28)$$

На основании уравнения (2.16) можно записать

$$\frac{\partial v_4}{\partial v_1} = \frac{v_1}{v_4}, \quad \frac{\partial v_4}{\partial v_2} = \frac{v_2}{v_4}. \quad (2.29)$$

Подставим уравнения (2.29) в правые части уравнений (2.27) и (2.28)

$$\frac{1}{v_1} \frac{d \ln n(v_1)}{dv_1} = \frac{1}{v_2} \frac{d \ln n(v_2)}{dv_2}. \quad (2.30)$$

Равенство (2.30) справедливое для любых значений скоростей может выполняться в том случае если правая и левая части равны некоторой постоянной величине, т.е.

$$\frac{dn(v)}{dv} = -\alpha v, \quad (2.31)$$

где переменная v может принимать любые значения, включая и значения v_1 и v_2 . Разделим переменные в дифференциальном уравнении (2.31)

$$d \ln(v) = -\frac{\alpha}{2} d(v^2). \quad (2.32)$$

Проинтегрируем последнее уравнение

$$n(v) = A \exp\left(-\frac{\alpha}{2} v^2\right), \quad (2.33)$$

где A – постоянная интегрирования. Постоянный коэффициент $\alpha > 0$, поэтому в соответствии с уравнением (2.18)

$$A = \left(\frac{\alpha}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}}. \quad (2.34)$$

Параметр α определяется абсолютными значениями скорости, т.е. зависит от температуры

$$\alpha = \frac{m}{k_B T}.$$

Таки образом, искомую функцию распределения можно представить уравнением

$$n(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right). \quad (2.35)$$

Так как $n(v)$ зависит только от модуля скорости, а направления равновероятны, можно ввести функцию распределения молекул по величинам абсолютной скорости, для чего уравнение (2.35) необходимо проинтегрировать по углам

$$\frac{dN}{N} = n(v) v^2 dv \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = 4\pi n(v) v^2 = f(v) dv, \quad (2.36)$$

откуда

$$f(v) = 4\pi n(v) v^2 = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right). \quad (2.37)$$

Величина $f(v)dv$ есть вероятность найти частицу с модулем скорости, лежащей в диапазоне от v до $v + dv$. Условие нормирования функции распределения определяется очевидным условием

$$\int_0^{\infty} f(v) dv = 1. \quad (2.38)$$

2.3. Особенности скорости молекул

Уравнение (2.38) имеет ряд важных свойств, для их выяснения рассмотрим в качестве примера функцию распределения $f(v)$ для молекул кислорода при температурах $T_1 = 300$ К и $T_2 = 1300$ К (рис. 2.4). Приведенные кривые описывают распределение случайной величины, в данном случае скорости, вокруг среднего значения и называются нормальным законом распределения или распределением Гаусса.

Как видно, при очень малых величинах скоростей, так же как и при больших значениях $f(v)$ стремится к нулю, эти значения скоростей маловероятны. При определенном значении скорости функция достигает своего максимума. Скорость $v_{\text{вер}}$ соответствующая максимуму функции $f(v)$ называется наиболее вероятной.

Значение наиболее вероятной скорости можно определить, приравняв производную от $f(v)$ к нулю

$$\left. \frac{df(v)}{dv} \right|_{v=v_{\text{вер}}} = 0, \quad v_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}. \quad (2.39)$$

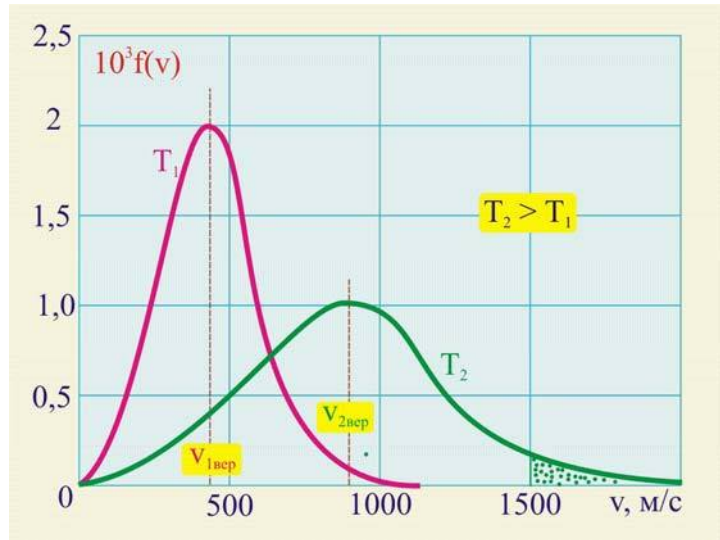


Рис. 2.4. Функции распределения молекул кислорода по скоростям

Максимальное значение функции распределения, при этом, определится как

$$f(v_{\text{вер}}) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{2k_B T}{m e} = \frac{4}{e} \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}}. \quad (2.40)$$

Относительное число молекул, скорость которых превышает некоторое значение, например $v_0 = 1500$ м/с определится уравнением

$$\frac{N(v \geq v_0)}{N} = \int_{v_0}^{\infty} f(v) dv. \quad (2.41)$$

На рис. 2.4 этому интервалу соответствует область, помеченная кружками. Присутствующая в последних уравнениях масса молекулы, определение которой представляет достаточно сложную процедуру, может быть заменена молярной массой газа, действительно

$$\mu = mN_A, \quad k_B N_A = R, \quad \Rightarrow \quad \frac{m}{k_B} = \frac{\mu}{R}. \quad (2.42)$$

Положение максимума на кривой распределения зависит от массы молекулы и температуры газа, а если по вертикальной оси откладывать относительные скорости

$$u = \frac{v}{v_{\text{вер}}}, \quad (2.43)$$

то такая зависимость исчезает, для любых температур и масс молекул получатся идентичные кривые (рис.2.5). Для получения аналитической зависимости для безразмерной скорости необходимо сделать замену переменной

$$u = \frac{v}{v_{\text{вер}}}, \quad \frac{2k_B T}{m} = v_{\text{вер}}^2,$$

$$dv = v_{\text{вер}} du,$$

и подставить в уравнение (2.40)

$$f(u) = \frac{1}{N} \frac{dN}{du} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-u^2} u^2. \quad (2.44)$$

Проанализируем более подробно распределение скоростей молекул для кислорода (рис. 2.4). Определим, какая часть молекул при температуре 300 °K отличается от наиболее вероятной на 1% и какая часть молекул имеет скорости в интервале 562 – 572 м/с.

При $v = v_{\text{вер}}$ величина $u = 1$. Значение интервала при этом в соответствии с условием составляет $\Delta u = 0,2$, следовательно

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-1} \Delta u = \frac{4}{\sqrt{3,14}} \frac{1}{e} \cdot 1 \cdot 0,2 = 0,0166 \cong 1,66\%.$$

Вычислим далее по уравнению (2.39) значение наиболее вероятной скорости

$$v_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 8,31 \cdot 300}{32 \cdot 10^{-3}}} \cong 395 \frac{\text{м}}{\text{с}}.$$

Относительная скорость при этом составит величину

$$u = \frac{v}{v_{\text{вер}}} = \frac{562}{395} = 1,42.$$

По графику (рис. 2.5) находим, что $u = 1,42$ соответствует значению $f(u) = 0,62$, при этом ширина интервала скоростей задана условием $\Delta v = 10$ м/с, следовательно

$$\Delta u = \frac{10}{395} = 0,0253.$$

Доля молекул в заданном интервале скоростей составит

$$f(u) \Delta u = 0,62 \cdot 0,0253 = 0,0156 \cong 1,56\%.$$

Помимо прочего функция распределения молекул по скоростям $f(v)$ даёт возможность определить среднее значение скорости, и ряда величин, являющихся функциями скорости или её квадрата, например кинетическую энергию молекул.

Средняя арифметическая скорость молекул, как принято, равна отношению суммы абсолютных величин скоростей всех молекул исследуемого объёма, к их общему числу.

Предположим, как и прежде, что скорость молекул может меняться 0 до ∞ , разобьем этот интервал на бесконечное число малых интервалов Δv_i . Каждому участку будет соответствовать следующее количество молекул

$$\Delta N_i = N f(v_i) \Delta v_i. \quad (2.44)$$

Если весь диапазон скоростей разбит на достаточно большое число участков, то в пределах одного участка можно считать скорость одинаковой и равной v_i

$$v_i \Delta N_i = v_i N f(v_i) \Delta v_i. \quad (2.45)$$

Просуммируем уравнение (2.45) по всему диапазону скоростей

$$\sum_{i=1}^{i=\infty} v_i \Delta N_i = N \sum_{i=1}^{i=\infty} v_i f(v_i) \Delta v_i. \quad (2.46)$$

Разделим правую и левую части последнего уравнения на общее число молекул N

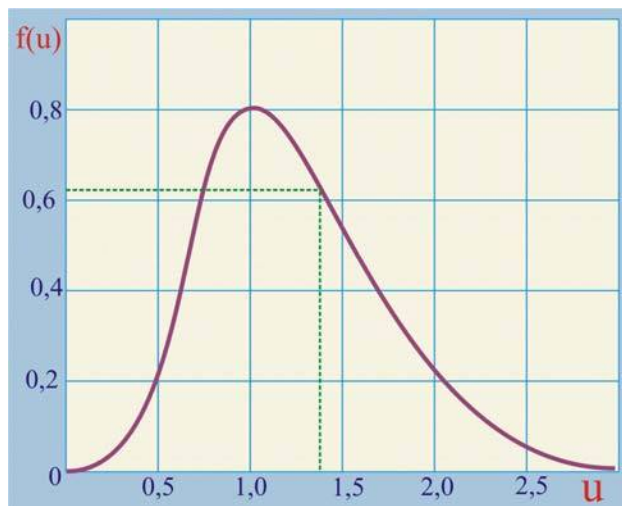


Рис. 2.5. Распределение Максвелла по величинам безразмерной скорости

$$\frac{\sum_{i=1}^{i=\infty} v_i \Delta N_i}{N} = \sum_{i=1}^{i=\infty} v_i f(v_i) \Delta v_i ,$$

$$\langle v \rangle = \sum_{i=1}^{i=\infty} v_i f(v_i) \Delta v_i . \quad (2.47)$$

Подставим в уравнение (2.47) значение функции распределения из уравнения (2.37)

$$\langle v \rangle = 4\pi \int_0^{\infty} v \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) dv ,$$

$$\langle v \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \int_0^{\infty} v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) dv . \quad (2.48)$$

При замене переменной $\xi = v^2$, $d\xi = 2v dv$ и интегрировании по частям получаем

$$\langle v \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2k_B^2 T^2}{m^2} \right) = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} . \quad (2.49)$$

Как известно из математики, чтобы найти среднее значение произвольной функции скорости $L(v)$ необходимо эту функцию умножить на функцию распределения и проинтегрировать полученное произведение по всем возможным значениям скоростей

$$\langle L(v) \rangle = \int_0^{\infty} L(v) f(v) dv , \quad (2.50)$$

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) v^4 dv , \quad (2.51)$$

$$\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) v^4 dv = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{\left(\frac{m}{2k_B T} \right)^5}} = \frac{3}{2} \left(\frac{2\pi k_B T}{m} \right)^{\frac{5}{2}} ,$$

$$\langle v^2 \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right) \cdot \frac{3}{2} \left(\frac{2\pi k_B T}{m} \right)^{\frac{5}{2}} = \frac{3k_B T}{m} . \quad (2.52)$$

$$v_{\text{ср.кв.}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} . \quad (2.53)$$

2.4. Опытная проверка распределения Максвелла

В 1920 г. немецкий учёный Отто Штерн (1888 – 1969) поставил эксперимент в результате которого удалось измерить абсолютные значения скоростей.

В экспериментах Штерна исследовалось распределение по скоростям молекул паров серебра и платины (Ag, Pt), которые испарялись с поверхностей, нагреваемой электрическим током проволоки. Проволока 1, (рис. 2.6) помещалась

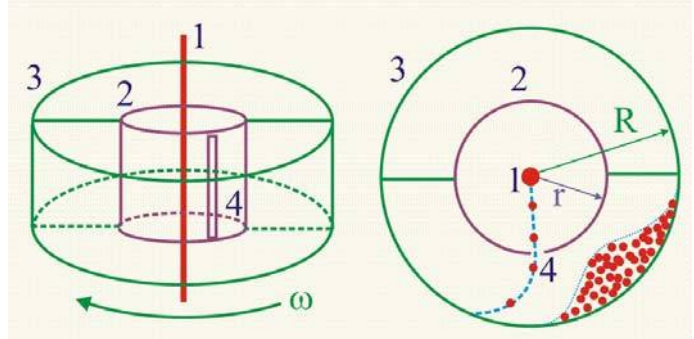


Рис. 2.6. Эксперимент Штерна

внутри двух коаксиальных цилиндров 2,3. Внутренний цилиндр имел узкую вертикальную щель 4, служившую в качестве диафрагмы для формирования узкого молекулярного пучка. Через щель молекулы попадали на поверхность внешнего холодного цилиндра. Пространство между цилиндрами вакуумировалось, с целью предотвращения столкновения молекул серебра или платины с молекулами воздуха. Если цилиндры неподвижны, то на полированной поверхности остаётся радикально выраженная, с чёткими границами, тёмная полоса распыляемого металла толщиной 0,4 мм.

Совместное вращение цилиндров вокруг общей оси с одинаковой угловой скоростью ω приводило к тому, что за время полёта молекул между цилиндрами, последние повернутся на некоторый угол. Молекулы с разными скоростями будут попадать в разные места, потому что время движения молекул определяется их скоростями. На внутренней поверхности холодного цилиндра образуется полоса с размытыми краями, исследуя толщину слоя, можно составить представление о распределении молекул по скоростям. Если R и r радиусы большого и малого цилиндров, то время полёта молекул определится как

$$\Delta t = \frac{R - r}{v}. \quad (2.54)$$

За это время цилиндры повернутся на угол $\Delta\varphi = \omega \cdot \Delta t$, или на длину дуги

$$\ell = \Delta\varphi \cdot R = \omega \cdot R \cdot \Delta t.$$

Подставляя в последнее уравнение значение Δt , получим уравнение для определения скорости.

$$\ell = \omega R \frac{(R - r)}{v}, \Rightarrow v = \frac{\omega R(R - r)}{\ell}. \quad (2.55)$$

Таким образом, впервые удалось измерить скорость одноатомных молекул серебра, и подтвердить справедливость теоретических результатов Максвелла. Полученные экспериментальные данные удивительным образом совпали с теорией Максвелла касаясь средней скорости молекул, хотя о распределении скоростей можно было судить только на качественном уровне.

Как показали опыты Штерна средняя скорость молекул пропорциональна корню квадратному из абсолютной температуры

$$\langle v \rangle \approx \sqrt{T}, \quad (2.56)$$

что полностью совпадало с теоретическими предпосылками, полученными на основе анализа основного уравнения молекулярно-кинетической теории (1.66)

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{3k_B N_A T}{\mu}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}. \quad (2.57)$$

Более точно закон распределения молекул по скоростям был получен Эльдриджем, который усовершенствовал методики Коста, Смита и Комптона. В стеклянную длинную трубку помещались насаженные на один вал диски с множеством прорезей (рис. 2.7), которые были смещены на некоторый угол друг относительно друга. На валу, помимо дисков, помещался ротор электродвигателя, статор находился за пределами вакуумной трубки. Такая конструкция позволила сделать установку герметичной и обеспечить вращение вала без использования специальных вакуумных уплотнений. В одном из торцов трубки располагалась миниатюрная электропечь A , являющаяся генератором молекул вещества. Испаряющиеся молекулы потоком попадали на диафрагму B с узкой вертикальной щелью. В состоянии покоя диском молекулы на экран $\mathcal{E}$ не попадали, т.к. прорези в дисках имели смещение. При вращении дисков часть молекул, обладающих скоростью v , могут попасть на экран. Это случится в том случае, когда время пролёта молекулы между дисками совпадёт со временем поворота второго диска на угол, обеспечивающий прохождение молекулы в соответствующую прорезь. Если скорость вращения дисков увеличить, то на экран попадут более скоростные молекулы. Таким образом, через щели второго диска будут проходить молекулы, скорости которых лежат в пределах от v до $v + \Delta v$.

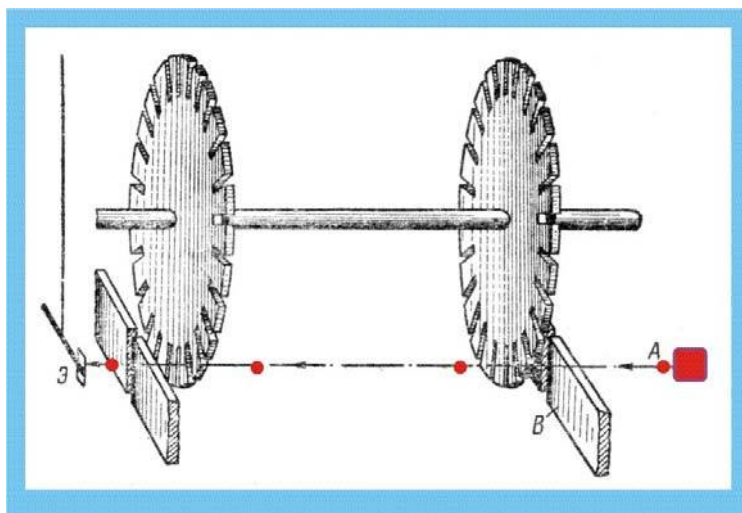


Рис. 2.7. Эксперимент Эльдриджа [1]

Установка Эльдриджа позволяла измерять не только абсолютные значения скоростей молекул, но и получать данные о распределении этих скоростей, что для молекулярно-кинетической теории имело первостепенное значение. Измеряя после каждого опыта, длящегося фиксированный промежуток времени толщину слоя осевших молекул, можно было установить, какое их количество имеют скорости в интервале $v + \Delta v$.

На рис. 2.8. показана зависимость толщины слоя молекул h , осевших на экране молекул, от их скорости v . Полученная Эльдриджем кривая полностью подтвердила правильность теоретических подходов Максвелла и получила название кривой распределения Максвелла или просто, распределения Максвелла.

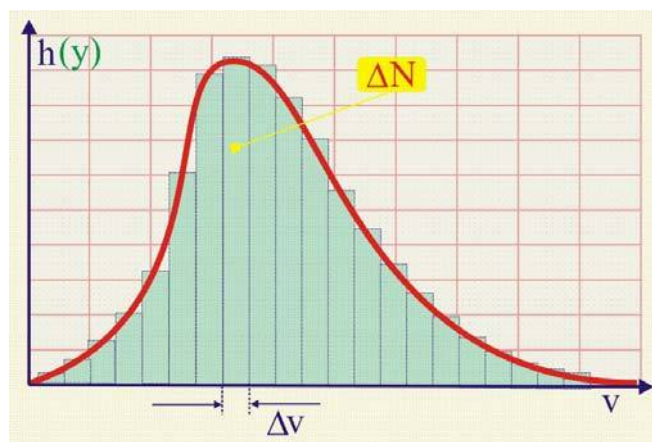


Рис. 2.8. Распределение скоростей по Эльдриджу

2.5. Распределение молекул по координатам

Рассмотренный выше пример с объёмом идеального газа в отсутствие действия на него внешних сил предполагает его равномерное распределение по всему предоставленному объёму. Как уже отмечалось, давление, плотность и температура будут одинаковыми с любой точке объёма. Если молекулы идеального газа поместить в силовое поле, например гравитационное, то давление и плотность будут меняться с координатами. Типичным примером такому состоянию идеального газа может служить земная атмосфера, каждая молекула которой находится под действием силы тяжести. Определим закон изменения давления и плотности земной атмосферы как функцию расстояния от её поверхности.

Мысленно расположим перпендикулярно поверхности земли цилиндрический объём воздуха с площадью поперечного сечения s , и будем считать далее:

- пренебрегая стратификацией, будем полагать температуру постоянной $T = \text{const}$;
- атмосфера предполагается состоящей из идеального газа, что не далеко от истины, т.е. к земной атмосфере будем применять уравнение Клапейрона – Менделеева

$$pV = \frac{m}{\mu} RT ; \quad (2.58)$$

- ускорение свободного падения g считается неизменным с высотой.

Предположим, что на расстоянии от поверхности земли h давление будет равно p , на высоте $h + \Delta h$ давление составит $p + dp$. При $dh > 0$ давление уменьшается, при $dh < 0$, наоборот, увеличивается. Если атмосфера неподвижна, то это указывает на состояние механического равновесия, поддерживаемого эквивалентностью нулю системы действующих сил. Применительно к слою газа толщиной dh условие механического равновесия следует записать следующим образом

$$(p + dp)s + \rho g s dh - ps = 0 , \quad (2.59)$$

где ρ – плотность атмосферы на высоте h . Если раскрыть скобки последнего уравнения и привести подобные члены, то оно примет вид

$$dp = -\rho g dh . \quad (2.60)$$

Плотность воздуха выразим из уравнения Клапейрона – Менделеева (2.58)

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{p\mu}{RT} . \quad (2.61)$$

Подставим далее значение плотности из уравнения (2.61) в дифференциальное уравнение (2.60)

$$dp = -\frac{p\mu}{RT} g dh ,$$

или

$$\frac{dp}{p} = -\frac{\mu g}{RT} dh . \quad (2.62)$$

Интегрирование уравнения (2.62) даёт

$$p(h) = p_0 \exp\left(-\frac{\mu g h}{RT}\right), \quad (2.63)$$

где $p_0 \cong 10^5$ Па – нормальное давление на поверхности земли. Уравнение (2.63) называется барометрической формулой. Как видно из полученного уравнения, давление зависит от молярной массы газа. Лёгкие газы создают меньшее парциальное давление. На рис. 2.10 приве-

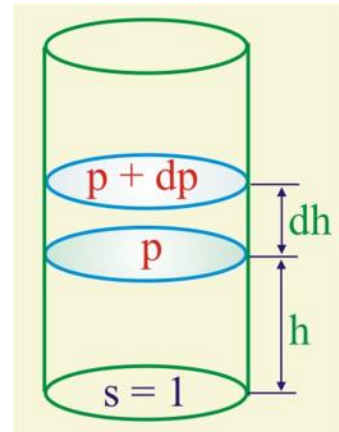


Рис. 2.9. Воздушный цилиндр

дена зависимость атмосферного давления для основных газообразных компонент земной атмосферы.

Барометрическая формула (2.63) позволяет получить закон изменения с высотой количества молекул в единице объёма, для этого необходимо выразить давление через концентрацию молекул

$$p = nk_B T,$$

$$n(h) = n_0 \exp\left(-\frac{\mu g h}{RT}\right). \quad (2.64)$$

Из этого уравнения, в частности, следует, что состав воздуха с высотой должен изменяться, что подтверждается многочисленными наблюдениями. В приповерхностном слое земли воздух состоит из 78,08% азота N_2 , – 20,95% кислорода O_2 , – 0,03% углекислого газа CO_2 , – 0,94% инертные газы. На высоте $h = 10^4$ м соотношение изменяется

$$\frac{n(O_2)}{n(N_2)} = \frac{n_0(O_2)}{n_0(N_2)} \exp\left[-\frac{\mu(O_2) - \mu(N_2)gh}{RT}\right] \cong 0,23,$$

т.е. концентрация кислорода уменьшится до 0,23. Следует отметить, что полученные уравнения справедливы для изотермической атмосферы, распределение температуры естественно будет вносить свои коррективы (рис. 211).

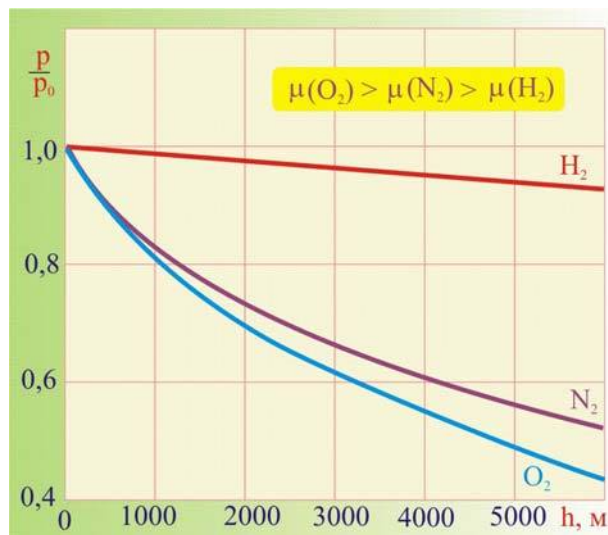
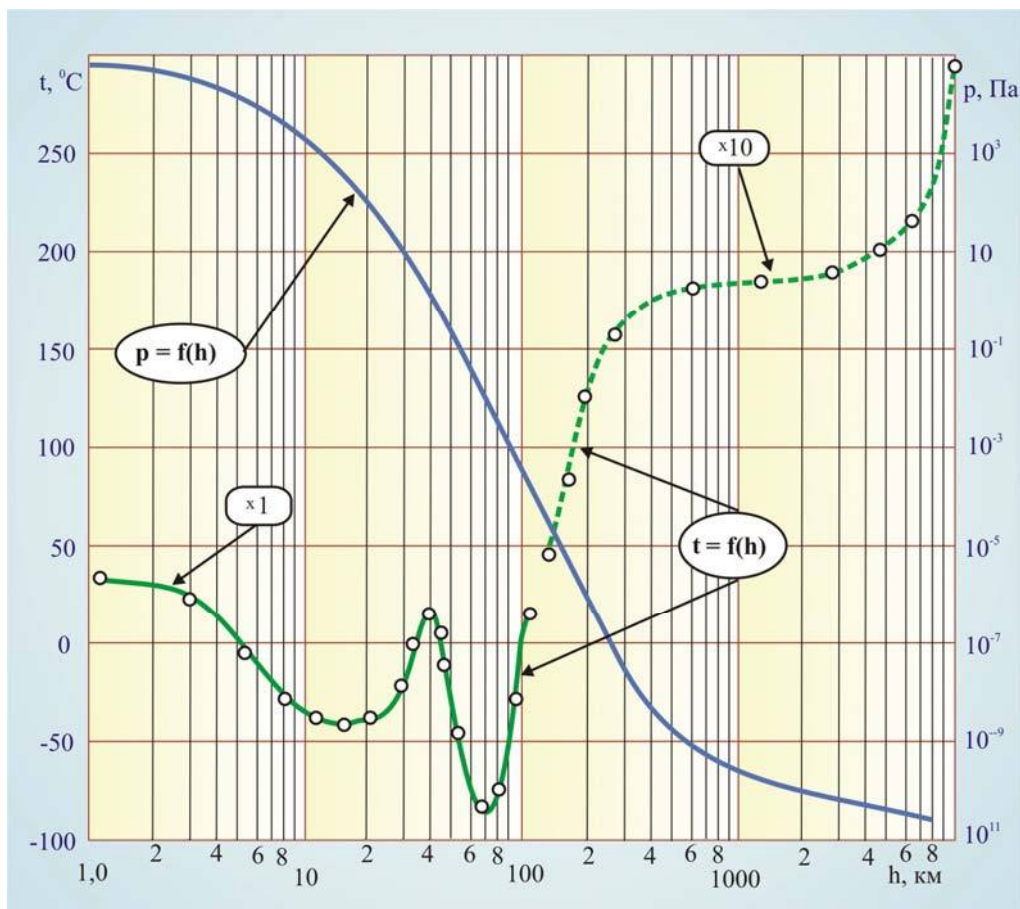


Рис. 2.10. Зависимость давления компонент атмосферы от высоты



2.11. Распределение давления и температуры в атмосфере Земли

2.6. Распределение Максвелла – Больцмана

Как видно из уравнения (2.64) и экспериментальных данных, концентрация молекул воздуха определяется высотой над уровнем поверхности и температуры, причём оба этих параметра входят в показатель экспоненты. Введём в уравнение (2.64) массу молекулы m и постоянную Больцмана k_B

$$n(h) = n_0 \exp\left(-\frac{mgh}{k_B T}\right), \quad (2.65)$$

где mgh – потенциальная энергия одной молекулы в поле тяжести Земли. С энергетических позиций уравнение (2.65) можно рассматривать как распределение молекул по значениям их потенциальной энергии, причём величина $k_B T$ пропорциональна кинетической энергии, потому что

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{3}{2} k_B T. \quad (2.66)$$

Каждое, привязанное к высоте, распределение молекул определяется двумя основными факторами: притяжением молекул к Земле $U = mgh$, стремящимся сконцентрировать их у поверхности и тепловым движением ($k_B T$), которое способствует распределению молекул равномерно по высоте

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right). \quad (2.67)$$

Уравнение (2.67) являет собой распределение Людвиги Больцмана.

Вследствие всеобщего принципа о минимизации суммарной энергии систем, можно считать, что в данном случае все молекулы, входящие в состав земной атмосферы будут стремиться занять такое положение, при котором их потенциальная энергия будет минимальной.

Объединим распределения Максвелла и Больцмана, для чего рассмотрим элементарный объём пространства d^3r , расположенный в точке силового пространства, характеризуемой радиус-вектором $\vec{r}$. Число молекул в выделенном элементарном объёме определится как

$$N_r = n(\vec{r}) d^3r. \quad (2.68)$$

Принимая концентрацию молекул в пределах элементарного объёма постоянной, можно считать, что он удовлетворяет справедливости распределения Максвелла. В этом случае число молекул dN , имеющих скорости в интервале от $\vec{v}$ до $\vec{v} + d\vec{v}$ можно записать так

$$dN = A n(\vec{r}) \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) d^3v d^3r. \quad (2.69)$$

Подставим в уравнение (2.69) значение концентрации из уравнения (2.67)

$$dN = B \exp\left(-\frac{U + \frac{mv^2}{2}}{k_B T}\right). \quad (2.70)$$

Числитель экспоненциального множителя представляет полную энергию молекулы в силовом поле. Обобщённое распределение Максвелла – Больцмана, таким образом можно представить следующим образом

$$N_i = \frac{N \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)}{\sum_{i=1}^{i=\infty} \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)}. \quad (2.71)$$

2.7. Примеры определения скоростей и энергий молекул

Пример № 1. Оцените среднюю кинетическую энергию и среднеквадратичную скорость частичек тумана диаметра 10 мкм, находящихся в воздухе при температуре 5 °С.

1. Определим массу частички тумана

$$m_0 = \frac{4}{3} \pi R^3 \rho \cong 6,25 \cdot 10^{-11} \text{ кг} . \quad (1)$$

2. Средняя квадратичная скорость частичек тумана

$$\langle v_c \rangle = \sqrt{\frac{3k_B T}{m_0}} \cong 1,5 \cdot 10^{-4} \frac{\text{м}}{\text{с}} . \quad (2)$$

3. При определении среднего значения кинетической энергии необходимо учесть, что капелька тумана обладает двенадцатью степенями свободы:

$$i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} + 2i_{\text{колеб}} = 12 , \quad (3)$$

т.е. тремя поступательными, тремя вращательными и шестью колебательными. Колебательное движение характеризуется одновременным наличием потенциальной и кинетической энергий

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{i}{2} k_B T = 6k_B T \cong 5,84 \cdot 10^{-21} \text{ Дж} . \quad (4)$$

Пример № 2. Во сколько раз различаются среднеквадратичные скорости двух частичек, совершающих броуновское движение в капле воды, если их массы различаются в четыре раза?

1. Отношение среднеквадратичных скоростей частичек определится как:

$$\frac{\langle v_{c1} \rangle}{\langle v_{c2} \rangle} = \frac{\sqrt{\frac{3k_B T}{m_1}}}{\sqrt{\frac{3k_B T}{m_2}}} = \frac{1}{2} . \quad (1)$$

Пример № 2. Оцените массу инфузории, на направленное движение которой со скоростью 1 мкм/с слабо влияет тепловое движение.

1. Предлагаемая к рассмотрению ситуация предполагает, что кинетическая энергия механического движения инфузории превышает энергию её теплового поступательного движения. Предположим далее, что инфузория находится при нормальных условиях, тогда

$$\frac{m_0 v^2}{2} \geq \frac{i}{2} k_B T, \Rightarrow m_0 \geq \frac{3k_B T}{v^2} \cong 1,14 \cdot 10^{-8} \text{ кг} . \quad (1)$$

Пример № 3. Определите среднеквадратичное отклонение маятника от положения равновесия, вызываемое тепловым движением шарика маятника. Температура воздуха 20 °С. Масса шарика $1 \cdot 10^{-6}$ кг, длина маятника 10 м.

1. Приближённо задачу можно решить, полагая грузик маятника материальной частицей, обладающей одной степенью свободы, т.е. $i = 1$. Энергия теплового движения, приходящаяся на одну степень свободы, и средняя квадратичная скорость определяются как

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{2} k_B T, \quad \langle v_c \rangle = \sqrt{\frac{k_B T}{m}} \cong 6,4 \cdot 10^{-8} \frac{\text{м}}{\text{с}}. \quad (1)$$

2. Определим далее период малых колебаний маятника T

$$T = 2\pi \sqrt{L/g} = 6,28 \text{ с}. \quad (2)$$

Таким образом, грузик маятника может двигаться в одном направлении в течение времени $T/4 = 1,57 \text{ с}$. За 1с грузик маятника отклонится от положения равновесия на расстояние

$$\langle \Delta x_c \rangle \cong 6,4 \cdot 10^{-8} \text{ м}. \quad (3)$$

Максимально возможное среднеквадратичное отклонение определится из условия

$$\langle \Delta x_c \rangle_{\text{max}} = \langle v_c \rangle \cdot T/4 \cong 1 \cdot 10^{-7} \text{ м}. \quad (4)$$

3. Задачу можно решить, используя модель броуновского движения

$$\frac{d\langle x^2 \rangle}{dt} = 2k_B T B \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{mB}\right) \right], \quad (5)$$

где

$$B = \frac{1}{6\pi\eta R}, \quad (6)$$

подвижность частицы, определяемая законом Стокса, через радиус частицы R и коэффициент динамической вязкости η . Для промежутков времени $\Delta t \gg 10^{-5} \text{ с}$ уравнение (5) упрощается

$$\langle \Delta x^2 \rangle = 2k_B T B \Delta t. \quad (7)$$

4. Радиус грузика оценим в предположении, что он изготовлен из стали с плотностью $\rho = 7800 \text{ кг/м}^3$

$$m = \frac{4}{3} \pi R^3 \rho \Rightarrow R = \sqrt[3]{\frac{m}{4\rho}} \cong 3 \cdot 10^{-4} \text{ м}. \quad (8)$$

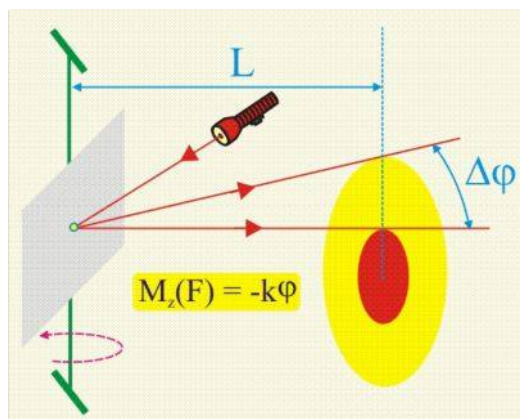
5. Коэффициент подвижности (6) с учётом значений радиуса и коэффициента динамической вязкости воздуха при заданной температуре $\eta \cong 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ Па}\cdot\text{с}$ примет значение

$$B = \frac{1}{6 \cdot 3,14 \cdot 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 3,2 \cdot 10^{-4}} \cong 9,2 \cdot 10^6 \frac{\text{с}}{\text{кг}}. \quad (9)$$

Подставим далее значения B , T и $\Delta t = 1 \text{ с}$ в уравнение (7)

$$\sqrt{\langle \Delta x^2 \rangle} = \left(2 \cdot 1,4 \cdot 10^{-23} \cdot 293 \cdot 9,2 \cdot 10^6 \cdot 1 \right)^{\frac{1}{2}} \cong 2,75 \cdot 10^{-7} \text{ м}. \quad (10)$$

Пример № 4. Зеркальце гальванометра подвешено на кварцевой нити. На зеркальце падает узкий параллельный луч света и, отражаясь от него, попадает на экран, расположенный на расстоянии $L = 20 \text{ м}$ от зеркальца. Температура воздуха $300 \text{ }^\circ\text{K}$. Оцените, на сколько увеличится радиус светового пятна на экране в результате теплового движения зеркальца, если при повороте зеркальца на угол ϕ на него со стороны нити действует момент сил $M = -k\phi$, где коэффициент упругости нити $k = 1,38 \cdot 10^{-15} \text{ Н}\cdot\text{м}$. Как изменится ответ, если температуру воздуха понизить до $100 \text{ }^\circ\text{K}$?



1. Тепловая энергия, приобретаемая зеркальцем, расходуется на работу по закручиванию нити подвеса. При повороте зеркальца на угол $\Delta\varphi = \varphi_2 - \varphi_1$ работа определится как

$$A = - \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} M \cdot d\varphi = - \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} k\varphi d\varphi = - \frac{k\varphi^2}{2} \Big|_{\varphi_1}^{\varphi_2} = - \frac{k\Delta\varphi^2}{2}. \quad (1)$$

2. Зеркальце может совершать только вращательное движение вокруг вертикальной оси, поэтому имеет одну степень свободы, на эту степень свободы приходится энергия

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{i}{2} k_B T = \frac{1}{2} k_B T. \quad (2)$$

3. В соответствии с законом сохранения энергии, уравнения (2) и (3) можно приравнять, т.е.

$$\frac{1}{2} k_B T_1 = \frac{k\Delta\varphi^2}{2} \Rightarrow \Delta\varphi_1 = \sqrt{\frac{k_B T_1}{k}} \cong 1,74 \cdot 10^{-3} \text{ рад}. \quad (3)$$

4. Линейное смещение луча на расстоянии L от центра зеркальца определится из геометрических соображений как длина дуги окружности

$$\Delta\ell_1 = \Delta\varphi_1 L \cong 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ м}, \quad \Delta r_1 = 2\Delta\ell_1 \cong 7 \cdot 10^{-2} \text{ м}. \quad (4)$$

5. При уменьшении температуры воздуха до $T_2 = 100 \text{ К}$ радиус светового пятна увеличится на

$$\Delta r_2 = 2L \sqrt{\frac{k_B T_2}{k}} \cong 4 \cdot 10^{-2} \text{ м}. \quad (5)$$

Пример № 5. Давление газа равно $p = 1 \text{ мПа}$ при концентрации молекул $n = 10^{-10} \text{ см}^{-3}$. Определить температуру газа и среднюю кинетическую энергию поступательного движения молекул.

1. Зависимость давления и газа от концентрации молекул и температуры определяется уравнением

$$p = nk_B T, \Rightarrow T = \frac{p}{nk_B} \cong \frac{1 \cdot 10^{-3}}{10^{-16} \cdot 1,4 \cdot 10^{-23}} \cong 7,1 \text{ кПа}. \quad (1)$$

2. На одну степень свободы молекулы приходится энергия равная

$$\langle \varepsilon_1 \rangle = \frac{1}{2} k_B T, \quad (2)$$

3. Средняя кинетическая энергия поступательного движения молекул газа при данных условиях определится при условии равенства числа степеней свободы $i = 3$

$$\langle \varepsilon_n \rangle = \frac{i}{2} k_B T \cong \frac{3}{2} \cdot 1,4 \cdot 10^{-23} \cdot 7,1 \cdot 10^3 \cong 1,5 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}. \quad (3)$$

Пример № 6. Определить среднюю кинетическую энергию поступательного движения $\langle \varepsilon_n \rangle$ и среднее значение полной кинетической энергии $\langle \varepsilon \rangle$ молекулы водяного пара при температуре $T = 600 \text{ }^\circ\text{К}$.

Решение

1. Молекула воды H_2O состоит из двух атомов водорода и атома кислорода, т.е. имеет шесть степеней свободы $i = 6$, из них три поступательных и три вращательных степени свободы.

2. Определим среднюю кинетическую энергию поступательного движения молекулы

$$\langle \varepsilon_n \rangle = \frac{3}{2} k_B T \cong 1,5 \cdot 1,4 \cdot 10^{-23} \cdot 600 \cong 1,26 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}. \quad (1)$$

3. Определим среднюю энергию поступательного движения молекулы воды

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{6}{2} k_B T \approx 2,5 \cdot 10^{-20} \text{ Дж} . \quad (2)$$

Пример № 7. Определить кинетическую энергию поступательного движения всех молекул воды, содержащихся в $v = 1$ кмоль при температуре $T = 600^\circ \text{K}$.

1. Как известно, в 1 моле любого вещества содержится $N_A \cong 6 \cdot 10^{23}$ структурных элементов, в данном случае, молекул воды. В одном кило моле будет содержаться

$$N = v N_A \cong 6 \cdot 10^{26} . \quad (1)$$

2. Энергия всех, интересующих нас молекул, определится так

$$\langle W_{\text{п}} \rangle = \frac{i}{2} N k_B T = \frac{3}{2} \cdot 6 \cdot 10^{26} \cdot 1,4 \cdot 10^{-23} \cdot 600 = 7,56 \text{ МДж} . \quad (2)$$

Пример № 8. Определить среднее значение $\langle \epsilon \rangle$ полной кинетической энергии одной молекулы гелия, кислорода и водяного пара при температуре $T = 400^\circ \text{K}$.

1. Определим среднее значение полной кинетической энергии атома гелия с учётом того, что он совершает только поступательные тепловые движения, т.е. $i = 3$

$$\langle \epsilon_{\text{He}} \rangle = \frac{3}{2} k_B T \cong 1,5 \cdot 1,4 \cdot 10^{-23} \cdot 400 \cong 8,4 \cdot 10^{-21} \text{ Дж} . \quad (1)$$

2. Молекула кислорода O_2 состоит из двух атомов, поэтому имеет три поступательные степени свободы и две вращательные степени свободы, т.е. $i = 5$

$$\langle \epsilon_{\text{O}_2} \rangle = \frac{5}{2} k_B T \cong 2,5 \cdot 1,4 \cdot 10^{-23} \cdot 400 \cong 1,4 \cdot 10^{-20} \text{ Дж} . \quad (2)$$

3. Молекула водяного пара H_2O имеет в своём составе две молекулы водорода и одну молекулу кислорода. Такая молекула обладает тремя степенями свободы поступательного движения и тремя степенями вращательного движения, $i = 6$

$$\langle \epsilon_{\text{H}_2\text{O}} \rangle = \frac{6}{2} k_B T \cong 3 \cdot 1,4 \cdot 10^{-23} \cdot 400 \cong 1,7 \cdot 10^{-20} \text{ Дж} . \quad (3)$$

Пример № 9. Определить среднюю кинетическую энергию поступательного движения молекулы азота, приходящуюся на одну степень свободы, при температуре $T = 1 \text{ К}$, а так же среднюю энергию поступательного движения $\langle \epsilon_{\text{п}} \rangle$ и среднюю энергию вращательного движения $\langle \epsilon_{\text{вр}} \rangle$ и среднее значение полной кинетической энергии молекулы.

1. Молекула азота N_2 состоит из двух атомов, поэтому обладает пятью степенями свободы $i = 5$. На одну степень свободы приходится энергия порядка

$$\langle \epsilon_1 \rangle = \frac{1}{2} k_B T \cong 0,5 \cdot 1,4 \cdot 10^{-23} \cdot 10^3 \cong 7 \cdot 10^{-22} \text{ Дж} . \quad (1)$$

2. Энергия поступательного движения, на которую приходится три степени свободы $i = 3$ определится как

$$\langle \epsilon_{\text{п}} \rangle = \frac{3}{2} k_B T \cong 1,5 \cdot 1,4 \cdot 10^{-23} \cdot 10^3 \cong 2,1 \cdot 10^{-20} \text{ Дж} . \quad (2)$$

3. При анализе вращательного движения молекулы, учитываются только две степени свободы, т.к. вращение вокруг оси, совпадающей с центрами молекул, момент инерции этого образования стремится к нулю. Момент инерции в общем виде определяется уравнением $J = m r^2 / 2$, для вращения вокруг оси, соединяющей центры молекул $r \rightarrow 0$. Таким образом, вращательная составляющая теплового движения молекулы, состоящей из двух атомов, определится как

$$\langle \varepsilon_{\text{вп}} \rangle = \frac{2}{2} k_B T \cong 1,4 \cdot 10^{-23} \cdot 10^3 \cong 1,4 \cdot 10^{-20} \text{ Дж} . \quad (3)$$

4. Полная кинетическая энергия молекулы азота, при этом, будет равна

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{5}{2} k_B T \cong 2,5 \cdot 1,4 \cdot 10^{-23} \cdot 10^3 \cong 3,5 \cdot 10^{-20} \text{ Дж} . \quad (4)$$

Пример № 10. Определить температуру водорода H_2 , при которой средняя кинетическая энергия поступательного движения его молекул $\langle \varepsilon_n \rangle$ достаточна для их расщепления на атомы. Молярная энергия диссоциации водорода $W_m = 419 \text{ кДж/моль}$.

1. Запишем уравнение суммарной энергии поступательного движения молекул, содержащихся в одном моле вещества, и выразим из него температуру

$$\langle \varepsilon_n \rangle = \frac{3}{2} k_B T N_A, \Rightarrow T = \frac{\langle \varepsilon_n \rangle}{1,5 k_B T N_A} . \quad (1)$$

2. Диссоциация молекул будет протекать при условии $\langle \varepsilon_n \rangle \geq W_m$, другими словами

$$T \geq \frac{W_m}{1,5 k_B N_A} \geq \frac{4,2 \cdot 10^5}{1,5 \cdot 1,4 \cdot 10^{-23} \cdot 6 \cdot 10^{23}} \geq 3,3 \cdot 10^4 \text{ К} . \quad (2)$$

Пример № 11. Найти среднюю квадратичную $\langle v_{\text{кв}} \rangle$, среднюю арифметическую $\langle v_{\text{ар}} \rangle$ и наиболее вероятную скорость молекул водорода $\langle v_{\text{в}} \rangle$, находящихся при температуре 300 К.

1. Поскольку молекула водорода H_2 состоит из двух атомов, то их молярная масса равна $\mu = 2 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$.

2. Искомые скорости молекул при заданных условиях определяться следующими уравнениями

$$\langle v_{\text{кв}} \rangle = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} \cong \sqrt{\frac{3 \cdot 8,3 \cdot 300}{2 \cdot 10^{-3}}} \cong 1932 \text{ м/с} , \quad (1)$$

$$\langle v_{\text{ар}} \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \cong \sqrt{\frac{8 \cdot 8,3 \cdot 300}{3,14 \cdot 2 \cdot 10^{-3}}} \cong 1781 \text{ м/с} , \quad (2)$$

$$v_{\text{в}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}} \cong \sqrt{\frac{2 \cdot 8,3 \cdot 300}{2 \cdot 10^{-3}}} \cong 1558 \text{ м/с} . \quad (3)$$

Пример № 12. При какой температуре T средняя арифметическая скорость атомов гелия станет равной второй космической скорости $v_2 \cong 11,2 \text{ км/с}$?

1. Запишем уравнение для средней квадратичной скорости атомов гелия и выразим из него температуру

$$\langle v_{\text{ар}} \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\mu}}, \quad T = \frac{\langle v_{\text{ар}}^2 \rangle \mu}{8R} . \quad (1)$$

2. Подставим в уравнение (1) вместо средней арифметической скорости значение второй космической скорости

$$T = \frac{v_2^2 \mu}{8R} \cong \frac{(11,2 \cdot 10^3)^2 \cdot 4 \cdot 10^{-3}}{8 \cdot 8,3} \cong 7556,6 \text{ м/с} . \quad (2)$$

Пример № 13. При какой температуре T молекулы кислорода имеют такую же среднюю квадратичную скорость $\langle v_{\text{кв}} \rangle$ как и молекулы водорода при температуре $T_1 = 100^\circ \text{K}$?

1. Запишем уравнения средних квадратичных скоростей для заданных газов

$$\langle v_{\text{кв}(\text{O}_2)} \rangle = \sqrt{\frac{3RT}{\mu_{\text{O}_2}}}, \quad \langle v_{\text{кв}(\text{H}_2)} \rangle = \sqrt{\frac{3RT_1}{\mu_{\text{H}_2}}}. \quad (1)$$

2. Приравняем уравнения для средних арифметических скоростей

$$\sqrt{\frac{3RT}{\mu_{\text{O}_2}}} = \sqrt{\frac{3RT_1}{\mu_{\text{H}_2}}}, \quad (2)$$

и выразим искомую температуру T

$$T = \frac{T_1 \mu_{\text{O}_2}}{\mu_{\text{H}_2}} \cong \frac{100 \cdot 32 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 10^{-3}} \cong 1600 \text{ K}. \quad (3)$$

Пример № 14. Колба вместимостью $V = 4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ содержит некоторый газ массой $m = 6 \cdot 10^{-4} \text{ кг}$ под давлением $p = 200 \text{ кПа}$. Определить среднюю квадратичную скорость $\langle v_{\text{кв}} \rangle$ молекул газа.

1. Запишем уравнение Клапейрона – Менделеева

$$pV = \frac{m}{\mu} RT, \quad (1)$$

и перепишем следующим образом

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

2. Воспользуемся далее уравнением для $\langle v_{\text{кв}} \rangle$

$$\langle v_{\text{кв}} \rangle = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}, \quad (3)$$

и подставим в него значение комплекса RT/μ из уравнения (2)

$$\langle v_{\text{кв}} \rangle = \sqrt{\frac{3pV}{m}} \cong \sqrt{\frac{3 \cdot 2 \cdot 10^5 \cdot 4 \cdot 10^{-3}}{6 \cdot 10^{-4}}} \cong 2000 \text{ м/с}. \quad (4)$$

Пример № 15. Определить среднюю квадратичную скорость и среднюю кинетическую энергию молекул гелия и аргона, находящихся в одном сосуде с температурой $T = 1200 \text{ K}$.

1. Скорость молекул, находящихся при одинаковой температуре, судя по уравнению (3) предыдущей задачи, определяется их молярной массой, $\mu_{\text{He}} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$, $\mu_{\text{Ar}} = 40 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$

$$\langle v_{\text{кв}} \rangle_{\text{He}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu_{\text{He}}}} \cong \sqrt{\frac{3 \cdot 8,3 \cdot 1200}{4 \cdot 10^{-3}}} \cong 2733 \text{ м/с}, \quad (1)$$

$$\langle v_{\text{кв}} \rangle_{\text{Ar}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu_{\text{Ar}}}} \cong \sqrt{\frac{3 \cdot 8,3 \cdot 1200}{40 \cdot 10^{-3}}} \cong 864 \text{ м/с}. \quad (2)$$

2. Молекулы заданных газов одноатомные, поэтому они обладают только тремя поступательными степенями свободы $i = 3$, их суммарная энергия определится уравнением

$$\langle \epsilon_{\text{п}} \rangle = \frac{3}{2} k_{\text{B}} T. \quad (3)$$

3. Как следует из уравнения (3), кинетическая энергия поступательного движения молекул при одинаковом числе степеней свободы зависит только от температуры. Другими словами

$$\langle \varepsilon_{\Pi} \rangle_{\text{He}} = \langle \varepsilon_{\Pi} \rangle_{\text{Ar}} = \frac{3}{2} k_B T \cong 1,5 \cdot 1,4 \cdot 10^{-23} \cdot 1200 \cong 2,52 \cdot 10^{-20} \text{ Дж} . \quad (4)$$

Пример № 16. Взвешенные в воздухе твёрдые частички совершают подобно молекулам, хаотическое тепловое движение при температуре $T = 300 \text{ К}$. Масса одной частички составляет $m = 10^{-10} \text{ г}$. Определить среднее значение квадратичной скорости частичек.

1. Поскольку взвешенные в воздухе частички движутся хаотично и силой тяжести можно пренебречь, то их квадратичную скорость можно определить, воспользовавшись уравнением

$$\langle v_{\text{кв}} \rangle = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \cong \sqrt{\frac{3 \cdot 1,4 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{10^{-13}}} \cong 3,55 \cdot 10^{-4} \text{ м/с} = 0,355 \text{ мм/с} .$$

Пример № 17. Во сколько раз среднеквадратичная скорость молекул кислорода O_2 отличается от скорости пылинки массой $m = 10^{-11} \text{ кг}$, находящейся среди молекул кислорода?

1. Пылинка и молекулы кислорода находятся при одинаковой температуре, поэтому отношение их средних скоростей можно записать следующим образом

$$\frac{\langle v_{\text{кв}} \rangle_{\text{O}_2}}{\langle v_{\text{кв}} \rangle_m} = \frac{\sqrt{\frac{3RT}{\mu_{\text{O}_2}}}}{\sqrt{\frac{3k_B T}{m}}} = \sqrt{\frac{Rm}{\mu_{\text{O}_2} k_B}} \cong \sqrt{\frac{8,3 \cdot 10^{-11}}{32 \cdot 10^{-3} \cdot 1,4 \cdot 10^{-23}}} \cong 1,37 \cdot 10^7 .$$

Пример № 18. Определить среднюю арифметическую скорость молекул некоторого газа $\langle v_{\text{ар}} \rangle$, если их среднеквадратичная скорость равна $\langle v_{\text{кв}} \rangle = 1000 \text{ м/с}$.

1. Найдём отношение среднеквадратичной и средней арифметической скорости для одной и той же молекулы, находящейся при температуре T

$$\frac{\langle v_{\text{кв}} \rangle}{\langle v_{\text{ар}} \rangle} = \frac{\sqrt{\frac{3RT}{\mu}}}{\sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}} = \sqrt{\frac{3\pi}{8}} \cong 1,085 . \quad (1)$$

2. Из уравнения (1) следует, что средняя арифметическая скорость молекулы определится как, $\langle v_{\text{ар}} \rangle = \langle v_{\text{кв}} \rangle / 1,085 \cong 922 \text{ м/с}$.

Пример № 19. Определить наиболее вероятную скорость молекул водорода $v_{\text{в}}$ при температуре $T = 400 \text{ К}$.

1. Воспользуемся уравнением вероятной скорости

$$v_{\text{в}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}} \cong \sqrt{\frac{2 \cdot 8,3 \cdot 400}{2 \cdot 10^{-3}}} \cong 1822 \text{ м/с} .$$

Пример № 20. Какой импульс при ударе о стенку сообщает молекула ксенона, разогретая в баллоне осветительной лампы до температуры 1 кК? Скорость молекулы принять равной среднеквадратичной скорости.

1. Для определения импульса молекулы при её рассмотрении как твёрдой частицы необходимо установить массу. Это можно сделать, исходя из того, что молярная масса представляет собой произведение массы одной молекулы на количество молекул в одном моле, т.е.

$$\mu = m_0 N_A, \Rightarrow m_0 = \frac{\mu}{N_A}. \quad (1)$$

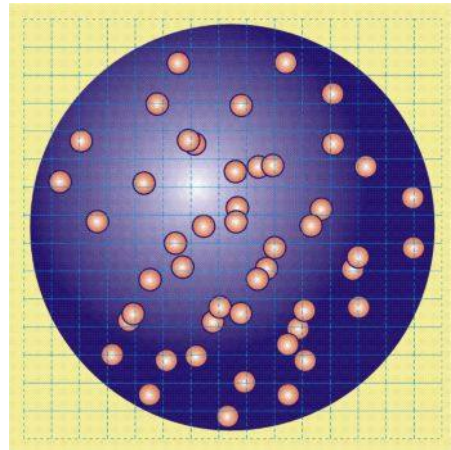
2. Среднеквадратичная скорость молекулы, как известно, определяется как

$$\langle v_{\text{кв}} \rangle = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}, \quad (2)$$

импульс молекулы в этом случае запишется следующим образом

$$\begin{aligned} \wp &= m_0 \langle v_{\text{кв}} \rangle = \frac{\mu}{N_A} \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} \cong \frac{1}{N_A} \sqrt{3RT\mu} \cong \\ &\cong \frac{1}{6 \cdot 10^{23}} \sqrt{\frac{3 \cdot 8,3 \cdot 1000}{0,131}} \cong 7,2 \cdot 10^{-22} \frac{\text{кг} \cdot \text{м}}{\text{с}}. \end{aligned} \quad (3)$$

1.3.21. Монодисперсная эмульсия воды и жидкого судового топлива представляет собой частички топлива диаметром $d_0 = 1 \cdot 10^{-7} \text{ м}$, взвешенные в воде. Плотность топлива $\rho = 993 \text{ кг/м}^3$. Определить среднеквадратичную скорость хаотического теплового движения сферических частиц топлива при температуре $T = 330 \text{ К}$.



1. Определим массу частички топлива через её объём и плотность

$$m = \rho V = \frac{4}{3} \pi r_0^3 \rho. \quad (1)$$

2. Среднеквадратичная скорость частички в её тепловом движении определится традиционным уравнением

$$\langle v_{\text{кв}} \rangle = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \cong \sqrt{\frac{3k_B T}{4\rho r_0^3}} \cong \sqrt{\frac{3 \cdot 1,4 \cdot 10^{-23} \cdot 330}{4 \cdot 993 \cdot 1,25 \cdot 10^{-19}}} \cong 5,3 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}. \quad (2)$$

Пример № 22. Идеальный газ с плотностью $\rho = 0,5 \text{ кг/м}^3$ находится в закрытом сосуде при давлении $p = 1 \text{ МПа}$. Определить наиболее вероятную $\langle v_B \rangle$, среднеарифметическую $\langle v_{\text{ар}} \rangle$ и среднеквадратичную скорость $\langle v_{\text{кв}} \rangle$ его молекул. Изобразить на графике распределения скоростей $F(v) = f(v)$ качественное соотношение между этими скоростями.

1. В уравнения всех искомых скоростей (см. задачу 1.3.11) входит комплекс RT/μ ,

$$\langle v_{\text{кв}} \rangle = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}, \quad \langle v_{\text{ар}} \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}, \quad v_B = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}. \quad (1)$$

который можно выразить из уравнения Клапейрона – Менделеева

$$pV = \frac{m}{\mu} RT, \Rightarrow p = \frac{m}{V} \frac{RT}{\mu} = \rho \frac{RT}{\mu}, \Rightarrow \frac{RT}{\mu} = \frac{p}{\rho}. \quad (2)$$

2. Подставим значение комплекса RT/μ в уравнения (1)

$$\langle v_{\text{кв}} \rangle = \sqrt{\frac{3p}{\rho}}, \quad \langle v_{\text{ар}} \rangle = \sqrt{\frac{8p}{\pi\rho}},$$

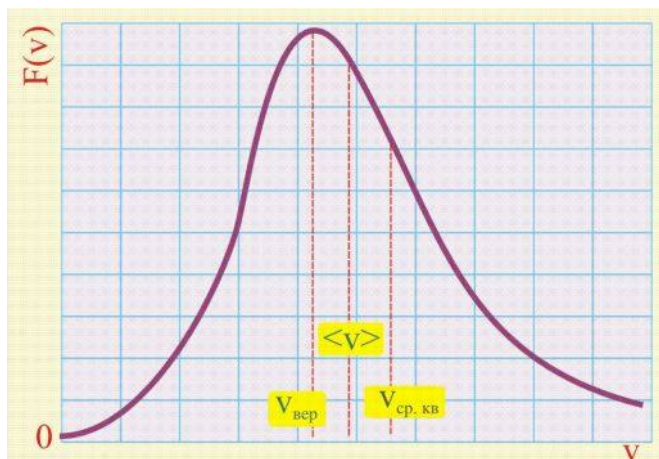
$$v_{\text{в}} = \sqrt{\frac{2p}{\rho}}.$$

3. Заданные по условию задачи параметры газа дают следующие значения скоростей

$$\langle v_{\text{в}} \rangle \cong 2000 \text{ м/с},$$

$$\langle v_{\text{ар}} \rangle \cong 2257 \text{ м/с},$$

$$\langle v_{\text{кв}} \rangle \cong 2449 \text{ м/с}.$$



Пример № 23. Известно, что среднеквадратичная скорость молекулы гелия $\langle v_{\text{кв}} \rangle$ больше наиболее вероятной на $\Delta v = 100 \text{ м/с}$. При какой температуре возможна такая ситуация?

1. Запишем уравнения для наиболее вероятной и среднеквадратичной скорости молекул гелия

$$\langle v_{\text{кв}} \rangle = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}, \quad v_{\text{в}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}. \quad (1)$$

2. По условию задачи $\langle v_{\text{кв}} \rangle - \langle v_{\text{в}} \rangle = \Delta v$, или с учётом уравнений (1)

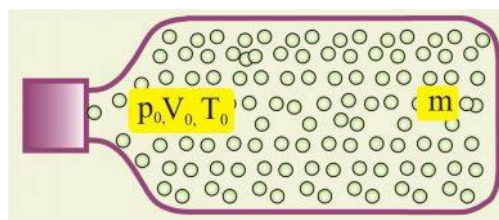
$$\Delta v = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} - \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}, \quad \text{или} \quad \Delta v = \sqrt{\frac{RT}{\mu}} (\sqrt{3} - \sqrt{2}), \quad (2)$$

$$\Delta v^2 = \frac{RT}{\mu} (\sqrt{3} - \sqrt{2})^2, \quad \Rightarrow \quad T = \frac{\Delta v^2 \mu}{R (\sqrt{3} - \sqrt{2})^2}. \quad (3)$$

3. Подставим в уравнение (3) заданные по условию задачи величины

$$T = \frac{10^4 \cdot 4 \cdot 10^{-3}}{8,3(1,73 - 1,41)^2} \cong 47 \text{ К } (-226 \text{ } ^\circ\text{C}). \quad (4)$$

Пример № 24. В закрытом сосуде содержится $m = 0,1 \text{ кг}$ некоторого газа при нормальных условиях. Известно, что молекулы имеют среднеквадратичную скорость 500 м/с . Определить число молекул, содержащихся в этом объёме.



1. Запишем уравнение для определения среднеквадратичной скорости и выразим из него молярную массу

$$\langle v_{\text{кв}} \rangle = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}, \quad \Rightarrow \quad \mu = \frac{3RT}{\langle v_{\text{кв}} \rangle^2}. \quad (1)$$

2. Количество вещества и число молекул связаны следующим соотношением

$$\nu = \frac{m}{\mu} = \frac{N}{N_A}, \quad \Rightarrow \quad N = \frac{m N_A}{\mu}. \quad (2)$$

3. Подставим далее в уравнение (2) значение молярной массы из уравнения (1)

$$N = \frac{mN_A \langle v_{\text{кв}} \rangle^2}{3RT} \cong \frac{0,1 \cdot 6 \cdot 10^{23} \cdot 2,5 \cdot 10^5}{3 \cdot 8,3 \cdot 273} \cong 2,2 \cdot 10^{24}. \quad (3)$$

Пример № 25. Известно, что идеальный газ, заключённый в сосуде, имеет плотность $\rho = 1 \text{ кг/м}^3$, а его молекулы имеют среднеквадратичную скорость теплового движения, равную $\langle v_{\text{кв}} \rangle = 1 \text{ км/с}$. Определить давление в сосуде.

1. Выразим давление через заданную плотность газа, воспользовавшись уравнением Клапейрона – Менделеева задачи

$$p = \rho \frac{RT}{\mu}. \quad (1)$$

2. Неизвестную комбинацию величин RT/μ определим из уравнения для среднеквадратичной скорости

$$\langle v_{\text{кв}} \rangle = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}, \Rightarrow \frac{RT}{\mu} = \frac{\langle v_{\text{кв}} \rangle^2}{3}. \quad (2)$$

3. Совместим уравнения (1) и (2) и вычислим давление

$$p = \frac{\rho \langle v_{\text{кв}} \rangle^2}{3} \cong \frac{1 \cdot 9 \cdot 10^6}{3} \cong 3 \text{ МПа}. \quad (3)$$

Пример № 26. В баллоне находится некий газ с плотностью $\rho = 10 \text{ кг/м}^3$ при давлении $p = 1 \text{ МПа}$. Считая газ идеальным, определить значение наиболее вероятной скорости молекул этого газа.

1. Запишем уравнение наиболее вероятной скорости

$$v_B = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}, \quad (1)$$

а неизвестный комплекс величин RT/μ , так же как и в задаче 1.3.22 выразим из уравнение Клапейрона Менделеева

$$pV = \frac{m}{\mu} RT, \Rightarrow p = \frac{m}{V} \frac{RT}{\mu} = \rho \frac{RT}{\mu}, \Rightarrow \frac{RT}{\mu} = \frac{p}{\rho}. \quad (2)$$

2. Подставим значение комплекса RT/μ из уравнения (2) в исходное уравнение (1)

$$v_B = \sqrt{\frac{2p}{\rho}} \cong \sqrt{\frac{2 \cdot 10^6}{10}} \cong 447 \frac{\text{м}}{\text{с}}. \quad (3)$$

Пример № 27. Концентрация молекул и атомов газов в космическом пространстве составляет $n \cong 1 \text{ см}^{-3}$ при давлении $p \cong 10^{-16} \text{ Па}$. Определить наиболее вероятную скорость молекул и объяснить результат.

1. Как видно из предыдущей задачи, для определения наиболее вероятной скорости необходимо знать температуру, которую можно выразить из уравнения давления идеального газа

$$p = nk_B T, \Rightarrow T = \frac{p}{nk_B} \cong \frac{10^{-16}}{10^6 \cdot 1,4 \cdot 10^{-23}} \cong 7 \cdot 10^{-2} \text{ К} \quad (2)$$

2. Определим величину наиболее вероятной скорости

$$v_B = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}} = \sqrt{\frac{2R}{\mu} \frac{p}{nk_B}} \cong \sqrt{\frac{16,6 \cdot 1 \cdot 10^{-16}}{10^{-3} \cdot 10^6 \cdot 1,4 \cdot 10^{-23}}} \cong 34645 \frac{\text{м}}{\text{с}}. \quad (3)$$

3. Полученные результаты объясняются тем, что, действительно, молекулы и атомы газа движутся с весьма высокими скоростями, но в виду ничтожно малой их концентрации температура столь низка.

Пример № 28. В объёме $V_1 = 1 \text{ см}^3$ при давлении $p = 0,1 \text{ МПа}$ находится всего $N_\Sigma = 2,7 \cdot 10^{19}$ молекул азота. Число молекул, вертикальная составляющая скорости которых лежит в интервале от $v_{\min} = 999 \text{ м/с}$ до $v_{\max} = 1001 \text{ м/с}$ равно $N_1 = 1,3 \cdot 10^{12}$. Какое число таких молекул N_2 находится в объёме азота $V_2 = 1 \text{ л}$?

1. Выразим число частиц в заданном объёме газа из уравнения Клайперона – Менделеева

$$pV = \frac{N}{N_A} RT, \Rightarrow N = \frac{pVN_A}{RT}. \quad (1)$$

Таким образом, число частиц при неизменных величинах $\{p, R, T\}$ пропорционально объёму в первой степени.

2. Заданный объём V_2 в 10^3 раз больше объёма V_1 , следовательно, при сохранении неизменными давления и температуры, число молекул, скорости которых лежат в заданном интервале, тоже должно возрасти пропорционально, т.е. в 10^3 раз.

3. Число молекул в V_2 , вертикальная составляющая которых лежит в заданных пределах определится уравнением

$$N_2 = N_1 \frac{V_2}{V_1} = 1,3 \cdot 10^{12} \cdot 10^3 = 1,3 \cdot 10^{15}.$$

Пример № 29. Задан закон распределения молекул идеального газа по скоростям

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{\frac{-m_0 v^2}{2k_B T}}. \quad (1)$$

Используя это распределение, найти уравнение наиболее вероятной скорости v_B .

1. График заданной функции распределения показан в примере № 22, из которого видно, что наиболее вероятная скорость совпадает с экстремумом функции, поэтому для определения $\langle v_B \rangle$ необходимо определить значение скорости, при которой значение функции максимально.

2. Для определения экстремума функции (1) нужно найти её производную, приравнять к нулю и решить полученное уравнение

$$\frac{df(v)}{dv} = 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \left[2ve^{\frac{-m_0 v^2}{2k_B T}} + v^2 e^{\frac{-m_0 v^2}{2k_B T}} \left(-\frac{m_0}{k_B T} 2v \right) \right] = 0. \quad (2)$$

3. Преобразуем уравнение (2)

$$\frac{df(v)}{dv} = 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot 2ve^{\frac{-m_0 v^2}{2k_B T}} \left(1 - \frac{m_0 v^2}{k_B T} \right) = 0, \quad (3)$$

Уравнение (3) будет равно нулю только в том случае, если

$$\left(1 - \frac{m_0 v_B^2}{k_B T} \right) = 0, \quad (4)$$

откуда

$$v_B = \sqrt{\frac{2k_B T}{m_0}}. \quad (5)$$

Пример № 30. В сосуде содержится $\nu = 1$ моль идеального газа. Найти число молекул N_x , скорости которых в 10^{-4} раз меньше наиболее вероятной скорости v_B .

1. Так как по условию задачи, по сути, задано отношение скоростей, то целесообразно воспользоваться распределением относительных скоростей $u = v/v_B$.

2. Количество молекул dN скорости которых лежат в интервале от u до du определяется уравнением

$$dN(u) = \frac{4N}{\sqrt{\pi}} e^{-u^2} \cdot u^2 du, \quad (1)$$

где N полное количество молекул.

3. Следуя условию задачи, максимальная скорость искомых молекул определяется из условия $v_{\max} = 10^4 v_B$, или $u_{\max} = v_{\max}/v_B = 10^4$. Как известно из математики, при $u \ll 1$

$$e^{-u^2} \approx 1 - u^2, \text{ причём } u^2 = 10^{-8}. \quad (2)$$

4. Уравнение (1) с учётом соотношения (2) можно упростить

$$dN(u) = (4N/\sqrt{\pi}) \cdot u^2 du. \quad (3)$$

5. Для нахождения конечного числа частиц, лежащих в пределах скоростей от 0 до $u_{\max}$, уравнение (3) необходимо проинтегрировать

$$\Delta N = \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \int_0^{u_{\max}} u^2 du = \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \left[\frac{u^3}{3} \right]_0^{u_{\max}} = \frac{4N}{3\sqrt{\pi}} u_{\max}^3. \quad (4)$$

6. Выразим в уравнении (4) количество частиц N через количество вещества и число Авогадро $N = \nu N_A$

$$\Delta N = \frac{4\nu N_A}{3\sqrt{\pi}} u_{\max}^3 = \frac{4 \cdot 1 \cdot 6 \cdot 10^{23}}{5,31} (10^{-4})^3 \cong 4,5 \cdot 10^{11}. \quad (5)$$

Пример № 31. Относительная скорость молекул газа при тепловом движении определяется как $u = v/v_B$. По известному закону распределения скоростей, заданному в предыдущей задаче уравнением (1), установить закон распределения молекул этого газа по относительным скоростям.

1. Распределение Максвелла для числа молекул, относительные скорости которых v лежат в диапазоне от v до $(v + dv)$ выражается следующим уравнением

$$dN(v) = N \cdot f(v) dv = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{\frac{-mv^2}{2\pi k_B T}} \cdot v^2 dv. \quad (1)$$

2. Преобразуем уравнение (1) к виду

$$\frac{dN(v)}{N} = f(v) dv. \quad (2)$$

3. Для относительной скорости соотношение (2) представится так

$$\frac{dN(u)}{N} = f(u) du. \quad (3)$$

4. Но, с другой стороны, $v = v_B u$, $dv = v_B du$, поэтому

$$f(u) = 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot v_B^2 \cdot u^2 \cdot e^{\frac{-m_0 v_B^2 u^2}{2\pi k_B T}} \cdot v_B. \quad (4)$$

5. Подставим в уравнение (4) значение v_B

$$f(u) = 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{2k_B T}{m_0} \cdot u^2 \cdot e^{\frac{-m_0 2k_B T u^2}{2\pi k_B T m_0}} \cdot \sqrt{\frac{2k_B T}{m_0}}. \quad (5)$$

6. После очевидных преобразований уравнение (5) примет окончательный вид

$$f(u) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} u^2 \cdot e^{-u^2}. \quad (6)$$

Пример № 32. По известной функции распределения скоростей теплового движения молекул Джеймса Клерка Максвелла

$$f(v) = 4\pi N \left(\frac{m_0}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot v^2 \cdot \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{k_B T}\right), \quad (1)$$

определить уравнение средней арифметической скорости при заданной температуре T .

1. Среднюю арифметическую величину скорости теплового движения молекул газа, по определению, можно найти, воспользовавшись уравнением

$$\langle v_{\text{Ар}} \rangle = \frac{\int_0^\infty v \cdot f(v) \cdot dv}{N}. \quad (2)$$

2. Подставим в уравнение (2) функцию распределения (1)

$$\langle v_{\text{Ар}} \rangle = 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \int_0^\infty v^3 \cdot \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2k_B T}\right) \cdot dv. \quad (3)$$

3. Интегрирование в данном случае целесообразно проводить по частям. Введём следующие обозначения: $v^2 = x$, $dy = e^{-av^2}$, постоянная $a = m_0/2k_B T$. Интеграл уравнения (3), таким образом, можно представить следующим образом

$$\int_0^\infty x dy = xy \Big|_0^\infty - \int_0^\infty y dx. \quad (4)$$

4. Следуя уравнению (4), преобразуем интеграл (3)

$$\int_0^\infty v^3 e^{-av^2} dv = \left(2v \right) \left(-\frac{1}{2a} e^{-av^2} \right) \Big|_0^\infty - \int_0^\infty \left(2v \right) \left(-\frac{1}{2a} e^{-av^2} \right) dv. \quad (5)$$

5. Полученный интеграл табличный

$$-\int_0^\infty (2v) \cdot \left(-\frac{1}{2a} e^{-av^2} \right) dv = -\frac{1}{2a^2} e^{-av^2} \Big|_0^\infty. \quad (6)$$

6. После подстановки пределов интегрирования получим

$$\int_0^\infty v^3 e^{-av^2} dv = \frac{1}{2a^2}. \quad (7)$$

7. Совмещая уравнения (3) и (7) окончательно получим

$$\langle v_{\text{Ар}} \rangle = 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \left(\frac{2k_B T^2}{m_0^2} \right) = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_0}}. \quad (8)$$

Пример № 33. Кислород находится при температуре $T = 300 \text{ K}$, определить какая часть молекул обладает скоростями, лежащими в интервале $v_{\text{max}} = 200 \text{ м/с}$, $v_{\text{min}} = 190 \text{ м/с}$.

1. Запишем формулу Максвелла для молекул, относительные скорости которых заключены в интервале от u до $u + d$

$$dN(u) = N f(u) du = \frac{4}{\sqrt{\pi}} N f(u) e^{-u^2} u^2 du, \quad (1)$$

где $u = v/v_B$ относительная скорость.

2. Для конечного диапазона скоростей ΔN уравнение (1) можно переписать так

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-u^2} u^2 \cdot \Delta u. \quad (2)$$

3. Определим величину наиболее вероятной скорости молекул

$$v_B = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 8,3 \cdot 300}{32 \cdot 10^{-3}}} \cong 394,5 \frac{\text{м}}{\text{с}}. \quad (3)$$

4. Вычислим величины, входящие в уравнение (2)

$$u = \frac{v_{\max}}{v_B} \cong 0,5; \quad u^2 = 0,257; \quad e^{-u^2} \cong 0,773; \quad \Delta u = \frac{v_{\max} - v_{\min}}{v_B} \cong 0,025. \quad (4)$$

5. Подставим вычисленные величины в уравнение (2)

$$\frac{\Delta N}{N} = 2,26 \cdot 0,773 \cdot 0,257 \cdot 0,025 \cong 0,011 (1,1\%). \quad (5)$$

Пример № 34. Молекулы гелия находятся при температуре $T = 500 \text{ К}$. Какая часть молекул этого газа обладает скоростями от $v_{\max} = 500 \text{ м/с}$ до $v_{\min} = 400 \text{ м/с}$?

1. Воспользуемся уравнением (2) предыдущей задачи

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-u^2} u^2 \cdot \Delta u. \quad (1)$$

2. Определим величину относительной скорости и значение диапазона изменения относительной скорости, для чего вначале вычислим наиболее вероятную скорость молекул гелия

$$v_B = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}} \cong \sqrt{\frac{2 \cdot 8,3 \cdot 500}{4 \cdot 10^{-2}}} \cong 455 \frac{\text{м}}{\text{с}}, \quad u = \frac{v_{\max}}{v_B} \cong \frac{500}{445} \cong 1,12. \quad (2)$$

$$u^2 = 1,254, \quad \Delta u = \frac{v_{\max} - v_{\min}}{v_B} \cong \frac{100}{455} \cong 0,22. \quad e^{-u^2} \cong 0,285. \quad (3)$$

3. Подставим данные из уравнений (2) и (3) в соотношение (1)

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{4}{1,77} \cdot 0,285 \cdot 1,254 \cdot 0,22 \cong 0,177 (17,7\%). \quad (4)$$

Пример № 35. Температуру криптона понизили до $T = 150 \text{ К}$. Какой процент молекул газа при этой температуре имеет скорости теплового движения, лежащие в интервале от $v_{\min} = 100 \text{ м/с}$ до $v_{\max} = 200 \text{ м/с}$?

1. Выполним вычисления в соответствии с уравнениями (2) и (3) предыдущей задачи с учётом того, что $\mu_{\text{Kr}} = 0,084 \text{ кг/моль}$

$$v_B = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}} \cong \sqrt{\frac{2 \cdot 8,3 \cdot 150}{8,4 \cdot 10^{-2}}} \cong 172 \frac{\text{м}}{\text{с}}, \quad u = \frac{v_{\min}}{v_B} \cong \frac{100}{172} \cong 0,582, \quad (1)$$

$$u^2 = 0,338, \quad \Delta u = \frac{v_{\max} - v_{\min}}{v_B} \cong 0,581, \quad e^{-u^2} \cong 0,713. \quad (2)$$

2. Подставим значения полученных величин в уравнение распределения Максвелла молекул идеального газа по относительным скоростям

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-u^2} u^2 \cdot \Delta u \cong \frac{4}{1,77} \cdot 0,713 \cdot 0,338 \cdot 0,581 \cong 0,32 (32\%). \quad (3)$$

В данном случае наиболее вероятная скорость располагается в заданном диапазоне скоростей, в области вершины кривой распределения, поэтому и велик процент молекул, обладающих заданными скоростями.

Пример № 36. Задан график распределения относительных скоростей теплового движения молекул кислорода при температуре $T = 400 \text{ К}$. Определить, какая часть молекул имеет скорости лежащие в интервале от $v_{\min} = 200 \text{ м/с}$ до $v_{\max} = 546 \text{ м/с}$?

Решение

1. При заданном интервале скоростей формула Максвелла даёт большую погрешность, т.к. $v_{\max} - v_{\min} = 346 \text{ м/с}$, а наиболее вероятная скорость равна

$$v_B = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}} \cong \sqrt{\frac{2 \cdot 8,3 \cdot 400}{3,2 \cdot 10^{-2}}} \cong 455 \frac{\text{м}}{\text{с}}, \quad (1)$$

т.е. она располагается в заданном диапазоне.

2. Определим количество молекул N_1 и N_2 скорости которых превышают величины $v_{\min}$ и $v_{\max}$, соответственно. В заданном интервале скоростей будет находиться число молекул, равное $N_x = N_1 - N_2$.

3. Относительные скорости, соответствующие $v_{\min}$ и $v_{\max}$, т.е. u_1 и u_2 определим следующим образом

$$u_1 = \frac{v_{\min}}{v_B} \cong 0,439, \quad u_2 = \frac{v_{\max}}{v_B} \cong 1,76. \quad (2)$$

4. По заданному графику распределения определим величины N_1/N и N_2/N

$$\frac{N_1}{N} \cong 0,96 \text{ (96\%)}, \quad \frac{N_2}{N} \cong 0,1 \text{ (10\%)}. \quad (3)$$

Таким образом, 96% молекул имеют скорость теплового движения превышающую $v_{\min} = 200 \text{ м/с}$, а 10% молекул движутся со скоростями большими чем $v_{\max} = 546 \text{ м/с}$.

5. Величина N_x определится следующим образом

$$\frac{N_x}{N} = \frac{N_1}{N} - \frac{N_2}{N} \cong 0,96 - 0,1 = 0,86 \text{ (86\%)}. \quad (4)$$

Пример № 37. На графике приведена функция распределения молекул азота при комнатной температуре $T = 293 \text{ К}$ и давлении $p = 0,1 \text{ МПа}$. Какое количество молекул в 1 см^3 обладают скоростями, лежащими в интервале от $v_{\min} = 498 \text{ м/с}$ до $v_{\max} = 502 \text{ м/с}$?

1. Воспользовавшись уравнением Клайперона – Менделеева, определим количество молекул, содержащихся в заданном объёме $V = 1 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$

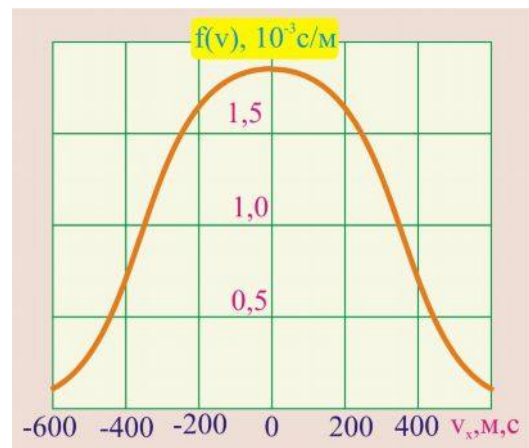
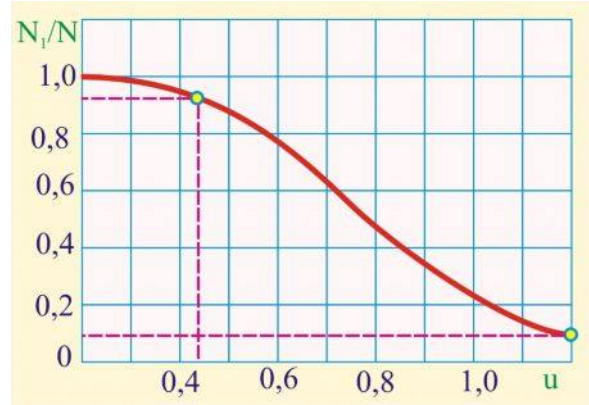
$$pV = \frac{N}{N_A} RT, \quad (1)$$

откуда

$$N = \frac{pVN_A}{RT} \cong \frac{10^5 \cdot 10^{-6} \cdot 6 \cdot 10^{23}}{8,3 \cdot 293} \cong 2,4 \cdot 10^{19}. \quad (2)$$

2. Так как диапазон заданных скоростей составляет всего $\Delta v = 4 \text{ м/с}$, то распределение Максвелла

$$dN(v) = N \cdot f(v)dv = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{\frac{-mv^2}{2\pi k_B T}} \cdot v^2 dv, \quad (3)$$



можно представить следующим образом

$$\Delta N(v) \cong N \cdot f(v) \cdot \Delta v. \quad (4)$$

3. По известной из условия задачи функции распределения определим её приближённое значение, соответствующее заданному интервалу скоростей. Для $v = 500$ м/с, $f(v) \cong 0,25$

$$\Delta N(v) \cong N \cdot f(v) \cdot \Delta v \cong 2,4 \cdot 10^{19} \cdot 250 \cdot 4 \cong 2,4 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}. \quad (5)$$

Пример № 38. При какой температуре T_x функция распределения по скоростям молекул водорода будет совпадать с функцией распределения по скоростям молекул азота при комнатной температуре $T_2 = 293$ К?

1. Функции распределения будут совпадать при равенстве одной из характерных скоростей, например, наиболее вероятной скорости

$$v_{B(1)} = \sqrt{\frac{2RT_x}{\mu_1}}, \quad v_{B(2)} = \sqrt{\frac{2RT_2}{\mu_2}}, \quad (1)$$

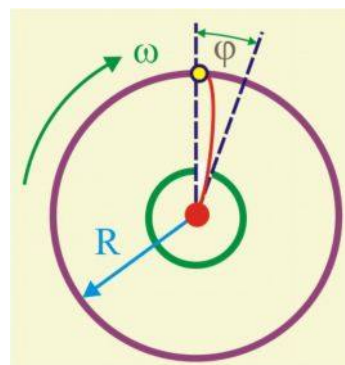
2. Приравняем уравнения (1) и разрешим относительно искомой температуры

$$\sqrt{\frac{2RT_x}{\mu_1}} = \sqrt{\frac{2RT_2}{\mu_2}}, \quad \frac{T_x}{\mu_1} = \frac{T_2}{\mu_2}, \quad (2)$$

где $\mu_1 = 2 \cdot 10^{-3}$ кг/моль – молярная масса водорода, $\mu_2 = 28 \cdot 10^{-3}$ кг/моль – молярная масса азота. Таким образом

$$T_x = \frac{\mu_1 T_2}{\mu_2} \cong \frac{2 \cdot 10^{-3} \cdot 293}{28 \cdot 10^{-3}} \cong 21 \text{ К} \quad (3)$$

1.3.39. Источник атомов серебра создаёт узкий луч, который падает на внутреннюю поверхность неподвижного цилиндра радиуса $R = 0,3$ м и образует на ней пятно. Устройство начинает вращаться с угловой скоростью $\omega = 100 \pi$ рад/с. Определить скорость атомов серебра, если оно отклонилось на угол $\phi = 0,314$ рад от первоначального положения.

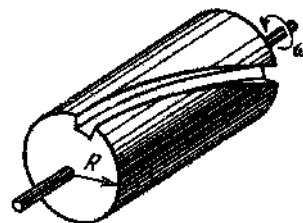


1. За время пролёта атомами расстояния R внутренний цилиндр поворачивается на угол ϕ . Это угловое расстояние будет равно $\phi = \omega \tau$, где τ – время полёта молекулы, но $\tau = R/v$, где v – скорость атомов серебра.

2. Подставим значение τ и решим полученное уравнение относительно скорости атомов

$$\phi = \frac{\omega R}{v}, \quad \Rightarrow \quad v = \frac{\omega R}{\phi} \cong \frac{314 \cdot 0,3}{0,314} \cong 300 \frac{\text{м}}{\text{с}}. \quad (1)$$

1.3.40. Отверстие в стенке перекрыто цилиндрической пробкой. На поверхности пробки прорезан узкий винтовой канал с шагом $h = 1$ м. По одну сторону стенки находится разреженный газ, по другую – вакуум. Молекулы газа легко поглощаются стенками канала. Пробка вращается с угловой скоростью $\omega = 628$ рад/с. Какой скоростью будут обладать молекулы, прошедшие по каналу?



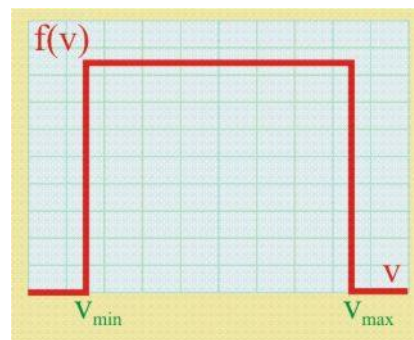
1. Через канал, ввиду поглощения им молекул, могут пролетать только молекулы, имеющие скорости, совпадающие с линейной скоростью стенки канала.

2. Шаг винтовой линии связан с периодом вращения пробки и линейной скоростью уравнением $h = vT$. Период вращения можно выразить через угловую скорость вращения $T = 2\pi/\omega$.

3. Таким образом, уравнение шага винтовой линии преобразуется к виду

$$h = \frac{v \cdot 2\pi}{\omega}, \Rightarrow v = \frac{h\omega}{2\pi} \cong \frac{1 \cdot 628}{6,28} \cong 100 \frac{\text{м}}{\text{с}}. \quad (1)$$

Пример № 41. Скорости частиц, движущихся в потоке, имеют одинаковое направление и лежат в интервале от $v_{\min} = 300 \text{ м/с}$ до $v_{\max} = 600 \text{ м/с}$. График функции распределения имеет вид прямоугольника. Чему равно значение функции распределения скоростей? Как изменится функция распределения скоростей, если на частицы в течение времени $\tau = 1 \text{ с}$ будет действовать вдоль вектора их скоростей сила $F = 1 \cdot 10^{-4} \text{ Н}$? Масса частиц одинакова $m = 1 \cdot 10^{-4} \text{ кг}$



1. Функция распределения скоростей при неизменном числе частиц удовлетворяет условию нормировки

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

2. Для условий данной задачи условие нормировки примет следующий вид

$$\int_{v_{\min}}^{v_{\max}} f(v) dv = 1. \quad (2)$$

3. Интегрируя уравнение (2) в заданных по условию задачи пределах, получим

$$\int_{v_{\min}}^{v_{\max}} f(v) dv = f(v) v \Big|_{v_{\min}}^{v_{\max}} = f(v)(v_{\max} - v_{\min}) = 1, \quad (3)$$

откуда

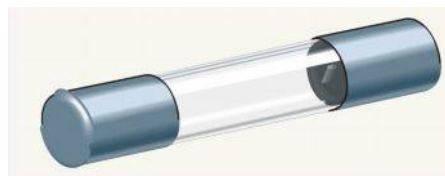
$$f(v) = \frac{1}{v_{\max} - v_{\min}} \cong \frac{1}{300} \cong 3,3 \cdot 10^{-3} \frac{\text{с}}{\text{м}}. \quad (4)$$

4. Найденное значение функция распределения будет иметь в интервале скоростей $v_{\min} \leq v \leq v_{\max}$. В остальной области значений, учитывая прямоугольный вид, функция распределения будет равна нулю $f(v) = 0$.

5. При действии на частицу постоянной силы в направлении движения она будет приобретать ускорение $a = F/m$, при этом скорость будет увеличиваться по закону $v = v_0 + F\tau/m$.

6. Функция распределения сместится в область больших скоростей на величину $\Delta v = F\tau/m \cong 1 \text{ м/с}$.

Пример № 42. В газоразрядной лампе находится $m = 0,01 \text{ кг}$ ксенона при температуре $T = 2000 \text{ К}$. Какое количество атомов ксенона N_x имеет кинетическую энергию поступательного движения, превосходящую по величине энергию $K = 16 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$



1. Определим суммарную скорость атомов, используя уравнение кинетической энергии поступательного движения

$$K = \frac{mv^2}{2}, \Rightarrow v = \sqrt{\frac{2K}{m}}. \quad (1)$$

2. Наиболее вероятная скорость атомов ксенона при заданных условиях определится так

$$v_B = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}. \quad (2)$$

3. Определим далее относительную скорость атомов

$$u = \frac{v}{v_B} = \sqrt{\frac{K}{k_B T}} \cong \sqrt{\frac{4 \cdot 10^{-20}}{1,4 \cdot 10^{-23} \cdot 2000}} \cong 1,2. \quad (3)$$

4. По графику примера № 36 определим относительное число атомов, скорость которых больше u . $N/N_x = 0,1$, другими словами, 10% атомов ксенона имеют кинетическую энергию, превышающую заданную по условию величину кинетической энергии поступательного движения K .

5. Определим общее количество атомов ксенона в баллоне газоразрядной лампы

$$N_\Sigma = \frac{m}{\mu} N_A \cong \frac{0,01}{0,131} 6 \cdot 10^{23} \cong 4,4^{22}. \quad (4)$$

6. Таким образом, 10% общего числа атомов, т.е. $4,4 \cdot 10^{21}$ молекул имеют кинетическую энергию, превосходящую заданную величину.

Пример № 43. Определить температуру, при которой $\eta = 40\%$ всех молекул идеального одноатомного газа, совершающих тепловое движение, будут иметь кинетическую энергию поступательного движения, превосходящую $E_0 = 1$ эВ.

1. Энергия в один электрон-вольт выражается в джоулях следующим образом: $1 \text{ эВ} \cong 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$.

2. Уравнение средней кинетической энергии поступательного движения молекул позволяет определить температуру газа

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2} k_B T, \Rightarrow T = \frac{2E_0}{3k_B} \cong \frac{2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}}{3 \cdot 1,4 \cdot 10^{-23}} \cong 7619 \text{ К}. \quad (1)$$

3. Заданное по условию задачи число относительное число молекул можно представить следующим образом

$$\frac{N_x}{N} = 0,4. \quad (2)$$

4. По кривой распределения, заданной в условии задачи 1.3.36 определим значение относительной скорости для заданной величины N_x/N , таким образом, $u \cong 0,96$

5. По относительной скорости молекул определим температуру, соответствующую заданному энергетическому состоянию (см. предыдущую задачу)

$$u = \frac{v}{v_B} = \sqrt{\frac{E_0}{k_B T}}, \Rightarrow T = \frac{E_0}{k_B u^2} \cong \frac{1,6 \cdot 10^{-19}}{1,4 \cdot 10^{-23} \cdot 0,92} \cong 12422 \text{ К}. \quad (3)$$

Таким образом 40% молекул находятся при температуре 12422 К, в то время как средняя температура газа равна 7619 К.

Пример № 44. Определить среднюю величину кинетической энергии поступательного движения молекул идеального газа $\langle \varepsilon \rangle$, используя заданную функцию распределения молекул по энергиям

$$f(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (k_B T)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\varepsilon} \cdot \exp^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}. \quad (1)$$

1. Структура уравнения распределения молекул по энергиям такова, что, будучи проинтегрированным, в соответствующих пределах, даёт величину средней энергии молекул

$$\langle \varepsilon \rangle = \int_0^{\infty} \varepsilon \cdot f(\varepsilon) \cdot d\varepsilon = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (k_B T)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \varepsilon^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) d\varepsilon. \quad (2)$$

2. Интеграл уравнения (2) является табличным

$$\int_0^{\infty} (y)^{\frac{3}{2}} \cdot \exp(-\xi y) dy = \frac{3}{4} \sqrt{\pi} \cdot \xi^{-\frac{5}{2}}, \quad (3)$$

в данном случае $\xi = 1/k_B T$, поэтому уравнение (2) можно переписать следующим образом

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (k_B T)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{3}{4} \sqrt{\pi} (k_B T)^{-\frac{5}{2}} = \frac{3}{2} k_B T. \quad (4)$$

Пример № 45. Пылинки, взвешенные в воздухе, имеют массу $m = 10^{-21}$ кг. Во сколько раз уменьшится их концентрация при увеличении высоты на $\Delta h = 10$ м? Температура воздуха остаётся постоянной $T = 300$ К.

1. Запишем уравнение распределения частиц в силовом поле, в данном случае, в поле силы тяжести

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right), \quad (1)$$

где n – концентрация частиц в искомой точке пространства, n_0 – концентрация частиц на уровне, принятом за нулевой, U – потенциальная энергия частиц, k_B – постоянная Людвига Больцмана, T – абсолютная температура.

2. Как известно, в поле силы тяжести, частицы, имеющие массу, обладают потенциальной энергией $U = mgz$, где z – расстояние от поверхности земли до данной частицы. Таким образом, поверхность планеты выбирается как эквипотенциаль нулевого уровня. Уравнение (1) в этой связи можно переписать следующим образом

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right). \quad (2)$$

3. Чтобы определить во сколько раз изменится концентрация пылинок при изменении высоты на $\Delta h = 10$ м, необходимо найти отношение их концентраций. Примем начальную высоту за h , тогда уравнение (2) для заданных условий можно переписать следующим образом

$$n_1 = n_0 \exp\left(-\frac{mgh}{k_B T}\right), \quad n_2 = n_0 \exp\left(-\frac{mg(h + \Delta h)}{k_B T}\right), \quad (3)$$

4. Поделим уравнения (3) друг на друга

$$\frac{n_1}{n_2} = \exp\left(\frac{mg\Delta h}{k_B T}\right) \cong \exp\left(\frac{10^{-21} \cdot 10 \cdot 10}{1,4 \cdot 10^{-23} \cdot 300}\right) \cong e^{23,8} \cong 2,2 \cdot 10^{10}. \quad (4)$$

Пример № 46. Одинаковые частицы массой $m = 10^{-15}$ кг каждая распределены в однородном гравитационном поле напряжённостью $G = 2 \cdot 10^{-7}$ Н/кг. Определить отношение концентраций частиц n_1/n_2 , отстоящих на эквипотенциальных уровнях, отстоящих друг от друга на расстоянии $\Delta z = 10$ м. Температуру считать постоянной и равной $T = 290$ К.

1. Напряжённость гравитационного поля G [Н/кг] по размерности эквивалента размерности ускорения свободного падения g [м/с²], поэтому для определения отношения концентраций можно воспользоваться уравнением (4) предыдущей задачи

$$\frac{n_1}{n_2} = \exp\left(\frac{mG\Delta z}{k_B T}\right) \cong \exp\left(\frac{10^{-15} \cdot 2 \cdot 10^{-7} \cdot 10}{1,4 \cdot 10^{-23} \cdot 290}\right) \cong e^{0,5} \cong 1,63. \quad (1)$$

Пример № 47. В некоей неубранной комнате при постоянной температуре $T = 300\text{ К}$ витают в воздухе взвешенные частички массой $m = 1 \cdot 10^{-21}\text{ кг}$. Отношение концентрации пылинок на высоте $h = 1\text{ м}$ и у пола составляет $h/h_0 = 0,8$. Возможно, ли по этим данным определить значение постоянной Авогадро?

1. Запишем уравнение распределения частиц в постоянном силовом поле Больцмана

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right), \quad (1)$$

2. Постоянная Больцмана может быть выражена через универсальную газовую постоянную и число Авогадро $k_B = R/N_A$, уравнение (1) переписывается следующим образом

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{mghN_A}{RT}\right). \quad (2)$$

3. Отношение концентраций примет следующий вид

$$\frac{n}{n_0} = 0,8 = \exp\left(-\frac{mghN_A}{RT}\right), \quad (3)$$

откуда

$$\ln 0,8 = \left(-\frac{mghN_A}{RT}\right), \Rightarrow N_A = \frac{RT \ln 0,8}{mgh} \cong \frac{8,3 \cdot 300 \cdot 0,24}{10^{-21} \cdot 10 \cdot 1} \cong 5,98 \cdot 10^{23}. \quad (4)$$

Пример № 48. Отношение концентрации взвешенных частиц в слоях, отстоящих на расстоянии $\Delta h = 1\text{ м}$ друг от друга, равно e . Частицы находятся в однородном поле силы тяжести при постоянной температуре $T = 300\text{ К}$. Найти силу F , действующую на частицу.

1. Воспользуемся уравнением (1) задачи 1.4.2 и выразим из него действующую на частицу силу

$$\frac{n_1}{n_2} = \exp\left(\frac{mG\Delta z}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{F\Delta h}{k_B T}\right) = e, \quad (1)$$

$$F = \frac{k_B T \ln e}{\Delta h} \cong \frac{1,4 \cdot 10^{-23} \cdot 300 \cdot 1}{1} \cong 4,2 \cdot 10^{-21}\text{ Н}. \quad (2)$$

Пример № 49. Известно, что Блез Паскаль исследуя природу атмосферного давления, просил своих родственников подниматься с ртутным барометром на гору Пюи-де-Дом и делать записи показаний. На сколько изменились показания прибора при поднятии его на высоту $h = 100\text{ м}$ при постоянной температуре $T = 300\text{ К}$.

1. Будем считать, что у подножия горы атмосферное давление нормальное, т.е. $p_0 = 0,1\text{ МПа}$, молярная масса воздуха $\mu = 3 \cdot 10^{-2}\text{ кг/моль}$.

2. Запишем далее барометрическую формулу и преобразуем её для показаний барометра на высоте $h = 100\text{ м}$.

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{\mu gh}{RT}\right), \Rightarrow p = p_0 \exp\left(-\frac{\mu g \Delta h}{RT}\right). \quad (1)$$

$$p = 10^5 \exp\left(-\frac{3 \cdot 10^{-2} \cdot 10 \cdot 100}{8,3 \cdot 290}\right) \cong 9,876 \cdot 10^4\text{ Па}. \quad (2)$$

3. Разность показаний барометра у подножия горы и на высоте 100 м над уровнем моря составит

$$\Delta p = p_0 - p = 1,23 \cdot 10^3\text{ Па}. \quad (3)$$

Пример № 50. При вертикальном подъёме аэростата на борту которого установлен барометр, зафиксировали уменьшение давления в три раза по сравнению с нормальным $p_0 = 0,1$ МПа. Температура $T = 290$ К оставалась постоянной. На какой высоте это произошло?



1. На искомой высоте показания барометра составили $p = p_0/3 \cong 3,3 \cdot 10^4$ Па. Барометрическая формула примет при этом вид

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{\mu gh}{RT}\right), \Rightarrow \ln \frac{p}{p_0} = -\frac{\mu gh}{RT}, \Rightarrow h = -\frac{\ln 0,333 \cdot RT}{\mu g}. \quad (1)$$

$$h = \frac{1,1 \cdot 8,3 \cdot 290}{3 \cdot 10^{-2} \cdot 10} \cong 8826 \text{ м}. \quad (2)$$

Пример № 51. В кабине летательного аппарата барометр показывает давление $p = 70$ кПа. На какой высоте находится аппарат, если при взлёте барометр фиксировал давление $p_0 = 0,1$ МПа? Температуру считать постоянной $T = 290$ К.



1. Представим барометрическую формулу в следующем виде

$$\frac{p}{p_0} = \exp\left(-\frac{\mu gh}{RT}\right), \quad (1)$$

откуда

$$h = -\frac{\ln 0,143 \cdot RT}{\mu g} \cong -\frac{-1,94 \cdot 8,3 \cdot 290}{3 \cdot 10^{-2} \cdot 10} \cong 15565 \text{ м}. \quad (2)$$

Пример № 52. На некоторой высоте при температуре $T = 220$ К бортовой барометр самолёта показывает давление $p_0 = 24$ кПа. На сколько изменилась высота, если показания прибора изменились на $\Delta p = 100$ Па?

1. Запишем барометрическую формулу, воспользовавшись уравнением (1) предыдущей задачи

$$\frac{p_0 - \Delta p}{p_0} = \exp\left(-\frac{\mu g \Delta h}{RT}\right), \quad \ln \frac{p_0 - \Delta p}{p_0} = \left(-\frac{\mu g \Delta h}{RT}\right). \quad (1)$$

2. Выразим из уравнения (1) величину Δh

$$\Delta h = \frac{\ln\left(\frac{p_0 - \Delta p}{p_0}\right) RT}{\mu g} \cong \frac{4 \cdot 10^{-3} \cdot 8,3 \cdot 220}{3 \cdot 10^{-2} \cdot 10} \cong 25 \text{ м}. \quad (2)$$

Пример № 53. Барометр на борту летательного аппарата показывает давление $p = 70$ кПа. Какова будет величина ошибки при определении высоты в горизонтальном полёте Δh , если температура воздуха изменится на $\Delta T = 4$ К?

1. Представим барометрическое уравнение следующим образом

$$\frac{p}{p_0} = \exp\left(-\frac{\mu g \Delta h}{R \Delta T}\right). \quad (1)$$

2. Выразим из уравнения (1) величину ошибки Δh и подставим заданные величины

$$\Delta h = \frac{\ln(p/p_0) R \Delta T}{\mu g} \cong \frac{\ln(7 \cdot 10^4 / 1 \cdot 10^5) \cdot 8,3 \cdot 4}{3 \cdot 10^{-2} \cdot 10} \cong 39,5 \text{ м}. \quad (2)$$

Пример № 54. Установить, пользуясь функцией распределения Больцмана, распределение однородных частиц массой m , с концентрацией n , в центрифуге в функции расстояния от оси вращения r . Ротор центрифуги вращается с постоянной угловой скоростью ω .

1. В данном случае частицы будут находиться в поле центробежных сил, поэтому энергия частицы будет определяться уравнением

$$\varepsilon = \frac{mv^2}{2} = \frac{m\omega^2 r^2}{2}. \quad (1)$$

2. Распределение частиц вдоль радиуса центрифуги в общем виде можно представить следующим образом

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right), \quad (2)$$

где n – концентрация частиц на данном удалении от оси вращения, n_0 – концентрация частиц на оси вращения, ε – энергия частицы, в данном случае кинетическая.

3. Подставим в уравнение (2) значение энергии ε из соотношения (1)

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{m\omega^2 r^2}{2k_B T}\right). \quad (3)$$

Пример № 55. Ротор ультрацентрифуги радиуса $r = 1$ м вращается с частотой $n = 100 \text{ с}^{-1}$, раскручивает газообразное вещество с относительной молекулярной массой $M_r = 10^3$ при температуре $T = 1000 \text{ К}$. Определить отношение концентрации частиц на оси устройства и на его периферии n_r/n_0 .

1. Молярная масса газообразного вещества равна $\mu = 1 \text{ кг/моль}$, угловая скорость ротора центрифуги равна $\omega = 2\pi n = 6,28 \cdot 10^2 \text{ рад/с}$

2. Для определения отношения концентраций воспользуемся уравнением (3) предыдущей задачи, заменив предварительно комбинацию величин m/k_B , на μ/R

$$n_r = n_0 \exp\left(-\frac{\mu \omega^2 r^2}{2RT}\right). \quad (1)$$

3. Определим отношение концентраций, поделив уравнение (1) на осевую концентрацию n_0

$$\frac{n_r}{n_0} = \exp\left(-\frac{\mu \omega^2 r^2}{2RT}\right) = \exp\left(-\frac{1 \cdot 628^2 \cdot 1}{2 \cdot 8,3 \cdot 10^3}\right) \cong e^{24} \cong 2,6 \cdot 10^{10}, \quad (2)$$

высокая скорость вращения ротора обеспечивает значительные центростремительные ускорения, что и приводит к сосредоточению большинства молекул газа в периферийной части ультрацентрифуги.

Пример № 56. В центрифуге находится криптон, при температуре $T = 300$ К. Ротор центрифуги радиусом $r = 0,5$ м вращается с постоянной частотой $n = 50$ с⁻¹. Определить давление газа на стенки ротора p , если на оси вращения давление равно нормальному атмосферному давлению $p_0 = 10^5$ Па.

1. Запишем уравнение распределения Больцмана в следующем виде

$$p = p_0 \exp\left(\frac{\mu \omega^2 r^2}{2RT}\right) = p_0 \exp\left[\frac{\mu(2\pi n)^2 r^2}{2RT}\right]. \quad (1)$$

2. Определим величину давления на стенки ротора

$$p \cong 10^5 \cdot \exp\left[\frac{0,84 \cdot 314^2 \cdot 0,25}{2 \cdot 8 \cdot 300}\right] \cong 10^5 \cdot e^{4,3} \cong 7,4 \cdot 10^6 \text{ Па}.$$

Пример № 57. Центрифуга с радиусом ротора $r = 0,4$ м и угловой скоростью вращения $\omega = 500$ рад/с заполнена газом при температуре $T = 300$ К. Давление у стенки ротора в 2,1 раза больше нормального атмосферного давления $p_0 = 10^5$ Па. Определить, какой газ находится в центрифуге?

1. Для идентификации газа необходимо определить его относительную молекулярную массу, для чего достаточно уравнение (1) предыдущей задачи переписать в следующем виде

$$p = p_0 \exp\left(\frac{\mu \omega^2 r^2}{2RT}\right), \Rightarrow \frac{p}{p_0} = \exp\left(\frac{\mu_r \omega^2 r^2}{2RT}\right), \quad (1)$$

$$\mu_r = \frac{\ln(p/p_0)2RT}{10^{-3} \omega^2 r^2} \cong \frac{0,74 \cdot 16,6 \cdot 271}{2 \cdot 10^{-3} 500^2 \cdot 0,16} \cong 83. \quad (2)$$

Наиболее близким по относительной молекулярной массе к полученному результату является радон.

Пример № 58. Определите величину давления в вертикальной шахте глубиной 2 км, если по всей её высоте температура и ускорение свободного падения сохраняются постоянными: $T = 10^0$ C, $g \cong 10$ c/c².

1. В данном случае при определении потенциальной энергии единичной молекулы необходимо учесть величину заглубления

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{\mu gh}{RT}\right) \cong 10^5 \cdot \exp\left(-\frac{3 \cdot 10^{-2} \cdot 10 \cdot 2 \cdot 10^3}{8,3 \cdot 283}\right) \cong 0,13 \text{ МПа}. \quad (1)$$

Пример № 59. Планер по причине безопасности может подниматься на высоту, где атмосферное давление p составляет 60% от нормального $p_0 = 0,1$ МПа. Найти предельную высоту полёта планера, если температура воздуха за его бортом остаётся постоянной и равной $t = 5^0$ C.

1. Предельную высоту полёта планера определим, используя барометрическую формулу в следующем виде

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{\mu gh}{RT}\right), \Rightarrow \ln \frac{p}{p_0} = -\frac{\mu gh}{RT}. \quad (1)$$

2. Решим уравнение (1) относительно искомой высоты полёта

$$h = -\frac{RT \cdot \ln 0,6}{\mu g} \cong \frac{8,3 \cdot 278 \cdot 0,5}{0,3} \cong 3846 \text{ м}. \quad (2)$$

Пример № 60. На высоте $h_1 = 8000$ м ощущается кислородное голодание. Для создания приемлемых условий в герметичных багажных отсеках транспортных самолётов поддерживается давление, соответствующее высоте $h_2 = 2000$ м. Определить разность давлений в кабине самолёта и за бортом при температуре воздуха $t_2 = 10^\circ\text{C}$.

1. Определим давление p_2 на высоте h_2 , воспользовавшись барометрической формулой

$$p_2 = p_0 \exp\left(-\frac{\mu g h_2}{RT_2}\right) = 1 \cdot 10^5 \exp\left(-\frac{0,03 \cdot 10 \cdot 2 \cdot 10^3}{8,3 \cdot 283}\right) \cong 0,769 \cdot 10^5 \text{ Па} . \quad (1)$$

2. Определим давление воздуха за бортом на высоте $h_1 = 8000$ м

$$p_1 = p_0 \exp\left(-\frac{\mu g h_1}{RT_2}\right) \cong 10^5 \cdot \exp\left(-\frac{0,3 \cdot 8 \cdot 10^3}{8,3 \cdot 283}\right) \cong 0,36 \cdot 10^5 \text{ Па} . \quad (2)$$

3. Разность давлений в грузовом отсеке и за бортом, таким образом, составит

$$\Delta p = p_2 - p_1 \cong 0,41 \cdot 10^5 \text{ Па} . \quad (3)$$

Пример № 61. Плотность воздуха зависит от высоты подъёма над поверхностью земли. Определить отношение плотностей воздуха на высоте $h_1 = 10$ км, где температура равна $t_1 = -50^\circ\text{C}$ и на поверхности при температуре $t_2 = 27^\circ\text{C}$. Нормальное атмосферное давление принять равным $p_0 = 0,1$ МПа.

1. Зависимость плотности от давления можно установить из уравнения Клайперона Менделеева. Для плотности воздуха ρ_0 на поверхности земли

$$p_0 V = \frac{m}{\mu} RT_2, \Rightarrow p_0 = \frac{m}{V} \frac{RT_2}{\mu} = \rho_0 \frac{RT_2}{\mu}, \Rightarrow \rho_0 = \frac{p_0 \mu}{RT_2}, \quad (1)$$

$$\rho_0 \cong \frac{10^5 \cdot 0,03}{8,3 \cdot 300} \cong 1,2 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} . \quad (2)$$

2. Плотность воздуха на высоте h_1 определим, преобразовав барометрическую формулу

$$p_1 = p_0 \exp\left(-\frac{\mu g h_1}{RT_1}\right), \Rightarrow \frac{p_1}{V} = \frac{p_0}{V} \exp\left(-\frac{\mu g h_1}{RT_1}\right), \quad (3)$$

$$p_1 = p_0 \exp\left(-\frac{\mu g h_1}{RT_1}\right) \cong 1,2 \cdot \exp\left(-\frac{0,03 \cdot 10 \cdot 10^4}{8,3 \cdot 223}\right) \cong 0,23 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} . \quad (4)$$

3. Отношение плотностей определится как

$$\frac{\rho_0}{\rho_1} \cong \frac{1,2}{0,23} \cong 5,2 . \quad (5)$$

3. Явления переноса

3.1. Столкновение молекул

Хаотически блуждающие молекулы идеального газа взаимодействуют между собой в момент столкновения друг с другом, именно такие столкновения по упругой схеме, мы и далее так будем считать, обеспечивают перенос ими различных свойств из одной части термодинамической системы в другие. Состояние термодинамического равновесия без взаимодействия молекул во время столкновений невозможно.

Прежде чем перейти к рассмотрению физических особенностей столкновения молекул с позиции молекулярно-кинетической теории напомним некоторые сведения механического свойства.

По упрощённой физической модели молекулы будем представлять твёрдыми частичками при столкновении которых наблюдаются процессы, аналогичные деформации твёрдых макроскопических тел, приводящие к обмену энергией и импульсом. Некоторая часть первоначальной энергии переходит в потенциальную энергию упругих деформаций, возбуждение колебаний и волн, а так же на совершение работы против сил внутреннего трения. Другая часть энергии расходуется на перераспределение внутренней энергии молекул, т.е. на перераспределение температуры. При исследованиях явлений столкновения молекул важное значение имеют законы сохранения импульса и механической энергии.

Упругий удар представляет собой столкновение частиц, при котором внутренняя на макроуровне энергия не меняется. Центральным считается удар, когда векторы скоростей тел до столкновения направлены вдоль линии, соединяющей центры их масс.

Наиболее показательным примером, является центральный удар сферических частиц, на которые не действуют внешние силы, в этом случае справедливы законы сохранения импульса и энергии. Пусть две абсолютно упругих частицы массами m_1 и m_2 движутся до удара поступательно со скоростями $\vec{v}_1$ и $\vec{v}_2$, направленными вдоль некоторой оси, например ox (рис.3.1), причём $v_{1x} > v_{2x} > 0$.

Требуется определить скорости частиц, $\vec{u}_1$ и $\vec{u}_2$ после соударения. До взаимодействия частиц и после него они не деформированы, поэтому потенциальную энергию системы можно считать неизменной и равной нулю. Запишем уравнения законов сохранения энергии и

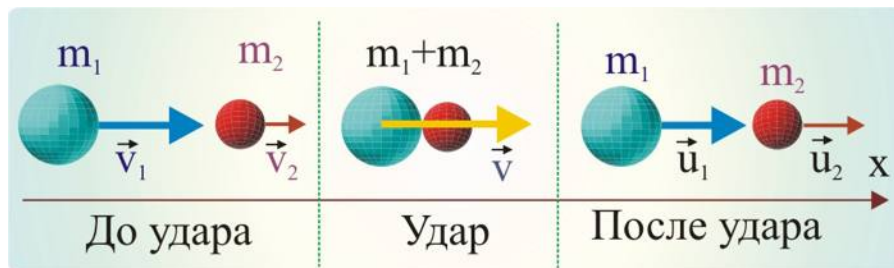


Рис. 3.1. Упругое столкновение частиц

импульса

$$m_1 v_1^2 + m_2 v_2^2 = m_1 u_1^2 + m_2 u_2^2, \quad (3.1)$$

$$m_1 \vec{v}_1 + m_2 \vec{v}_2 = m_1 \vec{u}_1 + m_2 \vec{u}_2, \quad (3.2)$$

Так как движение шаров происходит вдоль оси x , то проекции векторов скоростей будут равны модулям соответствующих векторов, уравнения (7.37) и (7.38) в проекции на ось примут вид

$$m_1 v_{1x}^2 + m_2 v_{2x}^2 = m_1 u_{1x}^2 + m_2 u_{2x}^2,$$

$$m_1 v_{1x} + m_2 v_{2x} = m_1 u_{1x} + m_2 u_{2x}.$$

Перегруппируем слагаемые в уравнениях

$$m_1 (v_{1x}^2 - u_{1x}^2) = m_2 (u_{2x}^2 - v_{2x}^2), \quad (3.3)$$

$$m_1 (v_{1x} - u_{1x}) = m_2 (u_{2x} - v_{2x}). \quad (3.4)$$

Раскроем разность квадратов в уравнении (3.3)

$$m_1 (v_{1x} - u_{1x})(v_{1x} + u_{1x}) = m_2 (u_{2x} - v_{2x})(u_{2x} + v_{2x}). \quad (3.5)$$

Сравнивая далее уравнения (3.3) и (3.5), можно видеть, что

$$(v_{1x} + u_{1x}) = (u_{2x} + v_{2x}), \quad (3.6)$$

т.е. сумма скоростей шаров до, и после удара остаётся неизменной. Выразим из уравнения (3.6) искомые скорости

$$u_{2x} = v_{1x} + u_{1x} - v_{2x},$$

$$u_{1x} = u_{2x} + v_{2x} - v_{1x}.$$

Подставим далее последовательно эти значения конечных скоростей в закон сохранения импульса (3.2)

$$m_1 (v_{1x} - u_{1x}) = m_2 (u_{1x} + v_{1x} - v_{2x} - u_{2x}),$$

$$m_1 (v_{1x} - v_{2x} - u_{2x} + v_{1x}) = m_2 (u_{2x} - v_{2x}).$$

Два последних уравнения содержат две неизвестные величины, их решение приводит к окончательному результату

$$u_{1x} = \frac{(m_1 - m_2)v_{1x} + 2m_2 v_{2x}}{m_1 + m_2}, \quad (3.7)$$

$$u_{2x} = \frac{(m_2 - m_1)v_{2x} + 2m_1 v_{1x}}{m_1 + m_2}. \quad (3.8)$$

При неупругом столкновении молекул, они деформируются и после удара движутся как одно целое с общей скоростью. Схема такого взаимодействия показана на рис.3.2. По-прежнему массы частиц и скорости до столкновения считаются известными, а скорость после столкновения – искомой.

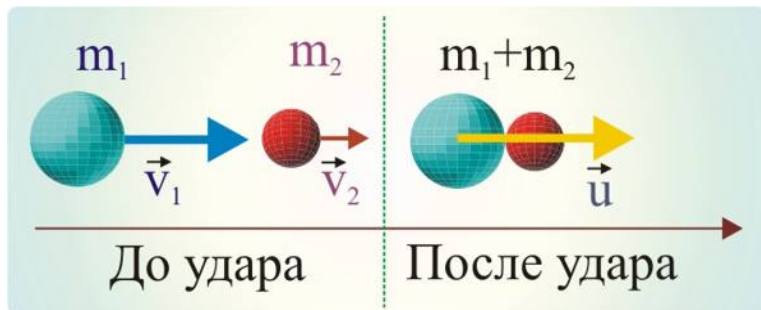


Рис. 3.2. Неупругое столкновение частиц

Закон сохранения импульса для этого случая движения будет в проекции на горизонтальную ось иметь вид

$$m_1 v_{1x} + m_2 v_{2x} = (m_1 + m_2) u_x. \quad (3.9)$$

Откуда совершенно несложно определить скорость шаров после соударения

$$u_x = \frac{m_1 v_{1x} + m_2 v_{2x}}{(m_1 + m_2)}. \quad (3.10)$$

В соответствии с законом сохранения энергии, часть кинетической энергии преобразуется в энергию упругих деформаций. Математически этот процесс можно охарактеризовать в виде разности кинетических энергий до удара и после него:

$$K_1 = \frac{m_1 v_{1x}^2}{2} + \frac{m_2 v_{2x}^2}{2};$$

$$K_2 = \frac{(m_1 + m_2)u_x^2}{2}.$$

Если в последнее уравнение подставить значение конечной скорости из уравнения (3.10), то придём к следующему соотношению

$$\Delta K = K_1 - K_2 = \frac{m_1 m_2}{2(m_1 + m_2)} (v_{1x} - v_{2x})^2. \quad (3.11)$$

На практике абсолютно упругие столкновения частиц отсутствуют, чаще приходится говорить о частично упругих взаимодействиях, когда часть энергии всё же преобразуется на создание небольших остаточных деформаций и преодоление сил внутреннего трения. Отклонение от упругой схемы удара характеризуется коэффициентом восстановления k , который, в определённом смысле, является мерой упругих свойств частиц

$$\Delta K = K_1 - K_2 = \frac{m_1 m_2}{2(m_1 + m_2)} (v_{1x} - v_{2x})^2 (1 - k^2). \quad (3.12)$$

Коэффициент восстановления не является только характеристикой вещества, а определяется и скоростями взаимодействующих тел. Так, например, при бросании стального шарика на стальную пластину (рис.3.3) коэффициент восстановления определится соотношением

$$k = \frac{\sqrt{2gh_2}}{\sqrt{2gh_1}} = \sqrt{\frac{h_2}{h_1}}. \quad (3.13)$$

Кстати, впервые попытку создания теории удара в виде математических уравнений не безуспешно предпринял французский политический деятель и математик Лазар Никола Карно, отец Сади Карно, учёного в области термодинамики, о котором уже упоминалось

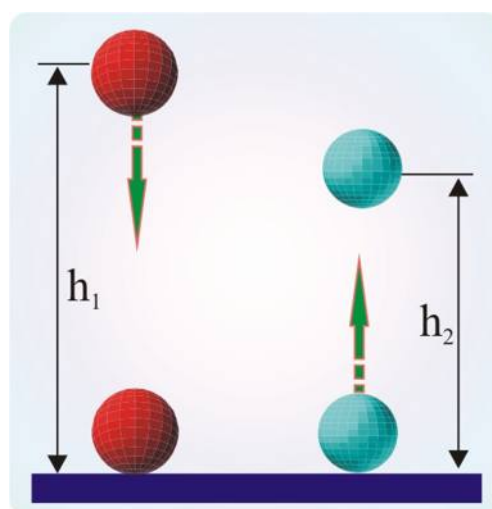


Рис. 3.3. Частично упругое столкновение

Столкновение между молекулами носит случайный характер. Взаимодействие молекул при столкновениях приводит к изменению направлений и величин их скоростей, но при этом распределение по скоростям, координатам и энергиям в равновесных термодинамических системах не меняется.

При рассмотрении столкновений молекул идеального газа следует иметь в виду, что собственные размеры молекул гораздо меньше расстояний между ними. Интересным представляется вопрос о частоте столкновений молекул и длина свободного пробега между двумя ближайшими столкновениями.

Пусть сталкиваются две молекулы диаметрами d_1 и d_2 , центры которых при соударении сближаются на расстояние (рис. 3.4)

$$R = \frac{d_1 + d_2}{2}. \quad (3.14)$$

Столкновение молекул произойдёт только в том случае, если первая молекула будет двигаться в районе сферического объёма радиуса R с поперечным сечением σ

$$\sigma = \pi R^2 = \frac{\pi(d_1 + d_2)^2}{4}, \quad (3.15)$$

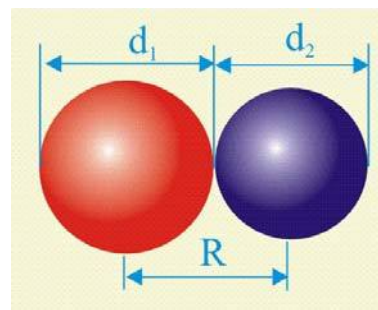


Рис. 3.4. Столкновение молекул

где R – эффективный радиус взаимодействия молекул, σ – эффективное сечение взаимодействия.

Если сталкиваются одинаковые по размерам молекулы, то уравнения (3.14) и (3.15) упрощаются

$$R = d, \quad \sigma = \pi d^2. \quad (3.16)$$

После очередного столкновения молекула идеального газа, очевидно, пролетает до следующего столкновения по прямой линии некоторое расстояние l , которое называется длиной свободного пробега (рис. 3.5). Для каждой молекулы, участвующей в тепловом тусняке длина свободного пробега будет сугубо величиной индивидуальной, т.к. помимо термодинамических макропараметров $\{p, V, T\}$ и микропараметров $\{\mu, \langle v \rangle, n\}$ она зависит от расположения ближайших соседей. Другими словами, длина свободного пробега величина случайная и имеет вероятностный смысл, так же как скорости и координаты молекул.

Так же как и для прочих случайных характеристик движения молекул можно средствами теории вероятности и статистики установить характерную среднюю величину длины свободного пробега.

Вероятность столкновения двух молекул идеального газа определится как отношение бесконечно малого расстояния dx с усреднённой величине длины свободного пробега λ

$$dW = \frac{dx}{\lambda}. \quad (3.17)$$

Обозначим через x расстояние, которое молекула движется без столкновения, тогда вероятность этого события определится как $P(x)$. Вероятность пролететь расстояние $(x + dx)$ можно представить следующим образом

$$P(x + dx) \approx P(x) + \frac{dP(x)}{dx} dx. \quad (3.18)$$

Вероятность рассматриваемого события определяется суммой двух независимых событий. Во-первых, вероятностью пролёта без столкновений расстояния x . Во-вторых, отсутствием столкновения ещё на малом расстоянии dx , вероятность которого определяется уравнением

$$W_{dx} = 1 - \frac{dx}{\lambda}. \quad (3.19)$$

По теореме об умножении вероятностей

$$P(x) + \frac{dP(x)}{dx} dx = P(x) \left(1 - \frac{dx}{\lambda} \right), \quad (3.20)$$

откуда

$$\frac{dP(x)/dx}{P(x)} = -\frac{dx}{\lambda}. \quad (3.21)$$

Будем далее исходить из того обстоятельства, что вероятность пройти нулевое расстояние без столкновений равно единице $P(0) = 1$, что является начальным условием уравнения (3.21). Интегрирование дифференциальное уравнение (3.21), получим

$$P(x) = \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right). \quad (3.22)$$

Из уравнения видно, что с ростом расстояния x по экспоненциальному закону уменьшается вероятность преодолеть его без столкновений. Для средней длины свободного пробега последнее уравнение можно переписать следующим образом

$$\lambda = \frac{1}{\lambda} \int_0^{\infty} e^{-\frac{\ell}{\lambda}} \ell d\ell = \langle \ell \rangle. \quad (3.23)$$

Как следует из уравнения (3.22) при $x = \lambda$ вероятность столкновения равна

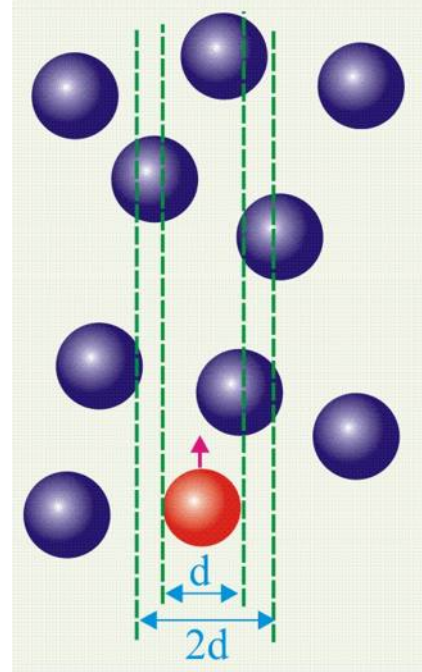


Рис. 3.5. Свободный пробег

$$P(\lambda) \approx \frac{1}{e} \approx 0,368, \quad (3.24)$$

т.е. 63,2% молекул испытывают столкновения на таком расстоянии. Если длина перемещения станет равной $x = 2\lambda$, то уравнение (3.24) примет вид

$$P(2\lambda) \approx \frac{1}{e^2} \approx 0,135. \quad (3.25)$$

Это означает, что в столкновениях будут участвовать 86,5% частиц. При $x = 3\lambda$

$$P(3\lambda) \approx \frac{1}{e^3} \approx 0,0498. \quad (3.26)$$

В этом случае столкнуться уже 95% всех молекул. Следующей важной характеристикой процесса столкновения молекул является их частота ν , определить которую можно приближённо при следующих допущениях:

- все молекулы имеют одинаковые размеры;
- все молекулы, кроме той, за которой ведётся наблюдение, неподвижны (что не совсем корректно);
- модуль скорости исследуемой молекулы остаётся в результате столкновения неизменным.

При таком рассмотрении путь молекулы будет прямолинейным до тех пор, пока ей не встретится неподвижная молекула, чей центр расположен на расстоянии $x < R$, после столкновения по упругой схеме, молекула продолжит прямолинейное путешествие до следующей встречи. За промежуток времени Δt молекула пролетит расстояние $v_r \Delta t$ и столкнётся со всеми молекулами, попадающими в ломаный цилиндр радиуса $R = d$ и площадью поперечного сечения $\sigma = \pi d^2$ (рис.3.6) и объёмом $\pi d^2 v_r \Delta t$.

Количество «неподвижных» молекул в рассматриваемом цилиндре ΔN или число столкновений, возможно, выразить через концентрацию молекул n

$$\Delta N = n \pi d^2 v_r \Delta t.$$

Частота столкновений, т.е. их число в единицу времени равно

$$\nu = \frac{\Delta N}{\Delta t} = \pi d^2 v_r n = \sigma v_r n. \quad (3.27)$$

Предположение о неподвижности всех молекул, кроме наблюдаемой, мягко говоря, является некорректным, но его, возможно, уточнить, введя понятие относительной скорости

$$v_r = \sqrt{v_1^2 + v_2^2 + 2v_1 v_2 \cos(\vec{v}_1; \vec{v}_2)}. \quad (3.28)$$

Хаотичность движения молекул даёт основание полагать, что угол между векторами сталкивающихся молекул может принимать любые значения, т.е. его средняя величина равна нулю, поэтому

$$v_r = \sqrt{2} \cdot v_{\text{отн}} = \sqrt{2} \cdot \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} \quad (3.29)$$

Частота столкновений (3.27) переписется в виде

$$\nu = \sqrt{2} \pi d^2 v_{\text{отн}} n = \sqrt{2} \sigma v_{\text{отн}} n. \quad (3.30)$$

Время между столкновениями и частота связаны отношением: $\tau = 1/\nu$, за это время молекула проделает путь $\lambda = v_{\text{отн}} \tau$, или

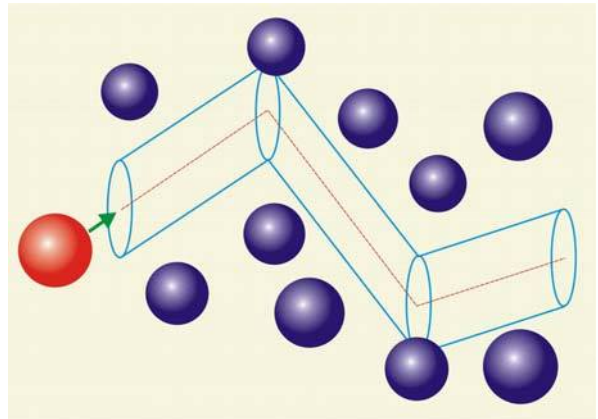


Рис. 3.6. Перемещение молекулы

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma n} . \quad (3.31)$$

При фиксированной температуре расстояние между частицами не совпадает с длиной свободного пробега.

Так, например, для молекул водяного пара с $d \cong 3 \cdot 10^{-10}$ м. При нормальных условиях расстояние между молекулами равно $L = 3 \cdot 10^{-9}$ м, поэтому концентрация молекул определится как

$$n = \frac{1}{L^3} = 4 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3} . \quad (3.32)$$

Определим далее с учётом полученного значения n длину свободного пробега λ

$$\lambda = \frac{1}{1,41 \cdot 3,14 \cdot 9 \cdot 10^{-20} \cdot 4 \cdot 10^{25}} \cong 6,3 \cdot 10^{-8} \text{ м} .$$

Таким образом, длина свободного пробега в 200 раз больше диаметра молекул и в 20 раз больше среднего расстояния между молекулами. Кинетическая энергия поступательного движения молекулы, например, водяного пара определится из условий

$$m_0 = \frac{\mu}{N_A} \cong \frac{18 \cdot 10^3}{6 \cdot 10^{23}} \cong 3 \cdot 10^{-26} \text{ кг}, \quad (3.33)$$

$$K = \frac{3}{2} k_B T \cong \frac{3 \cdot 1,4 \cdot 10^{-23} \cdot 273}{2} \cong 5,7 \cdot 10^{-21} \text{ Дж} \quad (3.34)$$

Среднеквадратичная скорость молекул, при этом, составит

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{2K}{m_0}} \cong 630 \frac{\text{м}}{\text{с}};$$

(3.35)

Частота столкновений молекул $\nu = \langle v \rangle / \lambda \cong 1 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$;

$$\nu = \frac{\langle v \rangle}{\lambda} = \frac{630}{6,3 \cdot 10^{-8}} = 10^{10} . \quad (3.36)$$

В сосуде с характерным размером порядка $a = 0,1$ м, содержащем $V = 1$ литр газа, молекулы при скорости 630 м/с от стенки до стенки будут лететь $\tau = a/v_{\text{KB}} \cong 1,5 \cdot 10^{-4}$ с. За это время они испытают $N = a/\lambda \cong 0,16 \cdot 10^8$ соударений с другими молекулами.

3.2. Диффузия

Предположим, что в некотором объёме идеального газа имеется вертикальный градиент концентрации молекул, как это имело место при выводе барометрической формулы. Будем рассматривать концентрацию, как функцию вертикальной координаты $n(z)$. Если перпендикулярно оси z расположить площадку площадью s , то через неё будет наблюдаться поток частиц, обусловленный выравниванием концентрации в наблюдаемом объёме. Экспериментально установлено, что в единицу времени через площадку проходит количество частиц

$$\Phi = -D \frac{\partial n}{\partial z} s, \quad (3.37)$$

где D – коэффициент диффузии, величина которого определяется физическими свойствами рассматриваемой системы. Поток частиц в единицу времени имеет размерность $[\Phi] = \text{с}^{-1}$, поэтому коэффициент диффузии измеряется в

$$[D] = \frac{\Phi}{\frac{\partial n}{\partial z} s} = \frac{\text{с}^{-1} \cdot \text{м} \cdot \text{м}^3}{\text{м}^2} = \frac{\text{м}^2}{\text{с}}. \quad (3.38)$$

Знак минус в уравнении (3.37) означает, что поток частиц направлен от больших концентраций в сторону меньших концентраций. Умножим далее уравнение (2.38) на массу частиц, принимающих участие в процессе диффузии, получим

$$\Phi m = -D \frac{\partial n}{\partial z} m s, \Rightarrow M = -D \frac{\partial \rho}{\partial z} s, \quad (3.39)$$

т.к. плотность газа $\rho = mn$. Уравнение (3.39) выражает собой первый закон Фика, который предполагает определение коэффициента диффузии D для каждого вещества экспериментальным путём. Другими словами, первый закон Фика является эмпирическим законом, применимым не только для газообразных систем. В этой связи следует оговориться, что в жидкостях и твёрдых телах потоки частиц в каких-либо направлениях могут быть вызваны не только молекулярными причинами. Например, конвекционное движение частиц, вызванное внешними причинами, ничего общего с молекулярной диффузией не имеет.

Если в рассматриваемом объёме присутствует смесь нескольких компонент, например, несколько газов, то закон Фика следует записать индивидуально для каждого газа, если значения коэффициентов диффузии не совпадают. В этом случае продолжительность диффузионного процесса для каждой компоненты будет различной.

Второй закон Фика позволяет установить зависимость плотности числа диффундирующих частиц от времени. Рассмотрим две перпендикулярные оси z элементарные площадки, отстоящие друг от друга на расстоянии dz . Предположим далее, что функция $n(z)$ убывающая. Количество частиц, пересекающих площадку за время dt следующим образом

$$N_1 = \Phi(z) dt,$$

$$N_2 = \Phi(z + dz) dt.$$

Увеличение количества частиц между площадками определится в виде разности

$$dN = [\Phi(z) - \Phi(z + dz)] dt,$$

$$dN = -\Phi'(z) dz dt, \quad (3.40)$$

где $\Phi'(z)$ – производная потока частиц по ко-

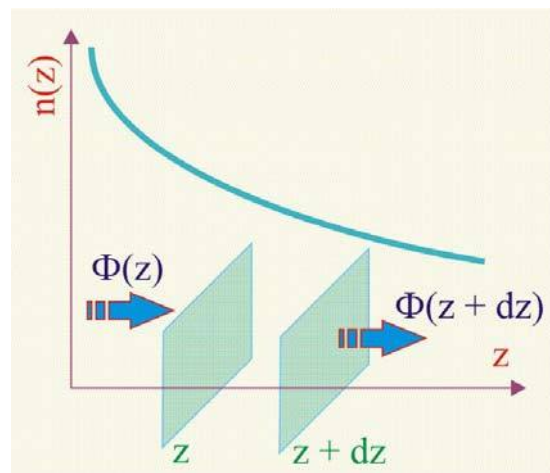


Рис. 3.7. Второй закон Фика

ординате z . Объём между выделенными площадками равен $V_i = sdz$, где s – площадь. Поделим уравнение (3.40) на элементарный объём

$$\frac{dN}{V_i} = -\frac{\partial \Phi(z)}{\partial z} \frac{dt}{s}, \quad dn = -\frac{\partial \Phi(z)}{\partial z} \frac{dt}{s}. \quad (3.41)$$

Разделим уравнение (3.41) на dt

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial \Phi(z)}{\partial z s}, \quad (3.42)$$

и подставим значение потока частиц из первого закона Фика (3.37)

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial n}{\partial z} \right). \quad (3.43)$$

Поскольку коэффициент диффузии в подавляющем большинстве случаев не зависит от координаты, уравнение (3.43) можно переписать следующим образом

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial z^2}. \quad (3.44)$$

Уравнение (3.44) является математическим выражением второго закона Фика, который устанавливает временную зависимость концентрации частиц в исследуемом объёме.

Диффузионные процессы имеют место не только в газах, но и в жидкостях и твёрдых телах. В табл. 3.1. приведены значения коэффициента диффузии D для некоторых веществ, растворённых в воде.

Таблица 3.1

Вещество	Концентрация моль/л	$t, ^\circ\text{C}$	$D, 10^{-9}$ $\text{м}^2/\text{с}$
Азот	0	18	1,63
Аммиак	3,55	4,5	1,23
Бром	0,005	25	1,18
Вода	0,99	20	1,05
Вода тяжёлая	0	25	2,5
Водород	0	18	3,6
Глицерин	0,25	10	0,63
Двуокись углерода	0	18	1,46
Калий хлористый	1,0	18	1,54
Кислород	0	25	2,6
Кислота азотная	0,84	5,5	1,7
Кислота соляная	0	25	3,1
Кислота уксусная	0	12,5	0,91
Магний сернокис- лый	0,5	15,5	0,54
Медь сернокислая	0,5	17	0,34
Медь хлористая	1,5	10	0,5
Сероводород	0	15	1,43
Спирт метиловый	0	15	1,28
Спирт этиловый	0	15	1,0
Хлор	0,1	16,3	1,3

3.3. Внутреннее трение в газах

Сила внутреннего трения в жидкости или газе может быть определена, так же как и в механике, по уравнению Ньютона

$$F_{\tau} = \eta \Delta s \frac{dv}{dx}, \quad (3.45)$$

где v – скорость относительного перемещения слоёв жидкости или газа в направлении, перпендикулярном оси x , например, в направлении оси z , η – коэффициент вязкого трения, Δs – площадь соприкасающихся слоёв.

Рассмотрим некоторый объём газа, в котором имеется градиент скорости в направлении оси x (рис. 3.8). Взаимодействие слоёв происходит посредством обмена импульсами. Молекулы из соседних слоёв движущегося газа обмениваются импульсами. Всякая молекула движущегося газа обладает скоростью, состоящей из двух компонент. Тепловая компонента носит хаотический характер и характеризуется высокими значениями модуля, она далее не рассматривается. Речь пойдёт о количестве движения (импульсе) которое приобретают молекулы благодаря массовому поступательному движению под действием внешних сил. Молекула, перелетев из слоя, движущегося со скоростью v_1 в слой, движущейся со скоростью v_2 , переносит некоторую величину импульса

$$\Delta p = m(v_1 - v_2), \quad (3.46)$$

который способствует ускорению нового «места жительства» молекулы. Если же молекула из слоя с характерной скоростью v_2 попадает в слой со скоростью v_1 , то происходит торможение слоя. Естественно, что одна молекула, снующая из слоя в слой, погоды в распределении скорости между слоями не сделает, но с учётом огромного числа одновременно участвующих в процессе молекул, описываемые эффекты могут быть зафиксированы на макроуровне.

Определить импульс, переносимый молекулами через площадку ds в единицу времени можно, предположив, что в направлении оси x движется $1/6$ часть всех молекул, т.к. вдоль этой оси ввиду трёхмерности пространства перемещается треть всей наличности молекул. Через выбранную площадку ds могут пролетать только те молекулы, которые в данный момент времени находятся не далее чем на расстоянии, соответствующем средней длине свободного пробега $\langle \lambda \rangle$. Перенос импульса справа налево, супротив положительного направления оси x , можно охарактеризовать уравнением

$$\Delta p_2 = \frac{1}{6} n \langle v_T \rangle m \left(v - \frac{dv}{dx} \langle \lambda \rangle \right) ds dt, \quad (3.47)$$

где $\langle v_T \rangle$ – среднее значение скорости теплового движения молекул. Перенос импульса слева направо, в положительном направлении оси, представится аналогично

$$\Delta p_1 = \frac{1}{6} n \langle v_T \rangle m \left(v + \frac{dv}{dx} \langle \lambda \rangle \right) ds dt. \quad (3.48)$$

Суммарное изменение импульса определится в виде разности

$$F dt = \Delta p_1 - \Delta p_2 = \frac{1}{3} n m \langle v_T \rangle \langle \lambda \rangle \frac{dv}{dx} ds dt. \quad (3.49)$$

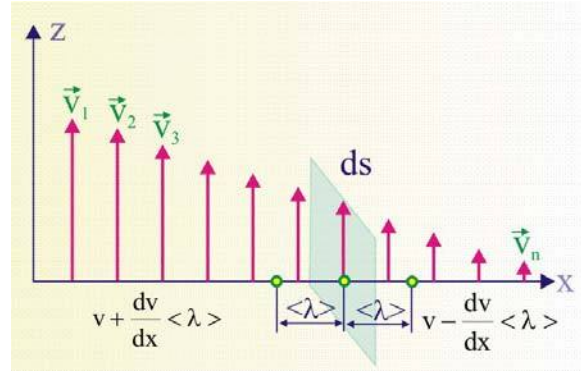


Рис. 3.8. Перенос импульса в газе

Для выяснения молекулярного смысла коэффициента внутреннего трения, сравним уравнение (3.49) с законом Ньютона (3.45)

$$\eta ds \frac{dv}{dx} dt = \frac{1}{3} n m \langle v_T \rangle \langle \lambda \rangle \frac{dv}{dx} ds dt ,$$

после очевидных сокращений, получим

$$\eta = \frac{1}{3} n \langle v_T \rangle \langle \lambda \rangle m = \frac{1}{3} \langle v_T \rangle \rho \langle \lambda \rangle . \quad (3.50)$$

Подставим значение длины свободного пробега молекул из уравнения (3.31)

$$\eta = \frac{1}{3} \frac{m \langle v_T \rangle}{\pi \sqrt{2} d^2} . \quad (3.51)$$

Следует обратить внимание, что коэффициент внутреннего трения не зависит от концентрации молекул в данном объеме, т.е. величина η не зависит от давления и плотности газа. Однако это утверждение теряет смысл для сильно разреженных газов, потому что для них характерно превышение длины свободного пробега размеров сосуда. Кроме того, если в полученные выше уравнения вместо фиксированного значения тепловой скорости учесть максвелловское распределение, то вместо коэффициента $1/3$ появится коэффициент 0,31, что для практических расчетов не представляет первостепенного значения.

3.4. Теплопроводность

Рассмотрим однородное тело в виде прямоугольного параллелепипеда на торцах которого поддерживаются температуры T_1 и T_2 . Если температуры неодинаковы, например, $T_1 > T_2$, то будет протекать передача теплоты от участков с более высокой температурой к участкам с более низкой температурой. Выделяют три различных механизма передачи теплоты:

- теплопроводность;
- конвекцию;
- радиационный теплообмен.

Процесс теплопроводности представляет собой непосредственную передачу кинетической энергии движения от одних молекул к другим.

Будем считать, что теплоёмкость рассматриваемого вещества настолько велика, что за малый промежуток времени Δt температура T_1 и T_2 не изменяются. Количество теплоты, передаваемое через плоскую площадку s перпендикулярную оси x за время Δt определил экспериментально Жан Батист Фурье (1768 – 1830)

$$\delta Q = ks\Delta t \frac{T_2 - T_1}{x}, \quad (3.52)$$

где k – коэффициент теплопроводности материала параллелепипеда. Коэффициент теплопроводности является одним из основных термофизических свойств вещества, в зависимости от значения k вещества имеют то или иное промышленное применение. В табл. 3.2 – 3.5 приведены значения распространённых химических элементов и веществ.

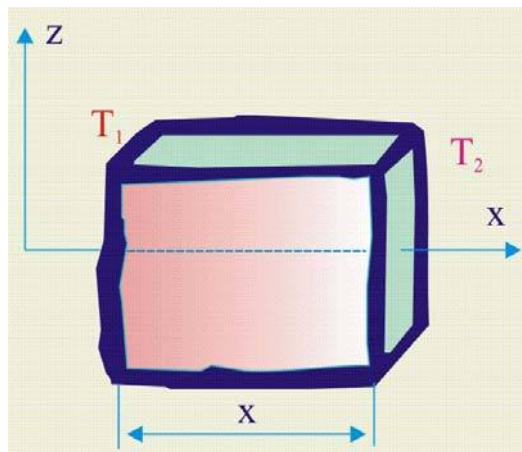


Рис. 3.9. Процесс теплопроводности

Таблица 3.2

Элемент	$t, ^\circ\text{C}$	$k, \text{Вт/м}\cdot\text{К}$	Элемент	$t, ^\circ\text{C}$	$k, \text{Вт/м}\cdot\text{К}$
Азот	0	0,0243	Кобальт	17	70,9
Алюминий	27	207	Кремний	0	167
Аргон	7	0,0167	Криптон	27	0,0097
Бериллий	27	182	Ксенон	0	0,0052
Бор	27-87	1,5	Литий	182	71
Ванадий	20	33,2	Магний	0	165
Висмут	20	8	Медь	20	400
Водород	0	0,168	Молибден	27	162
Вольфрам	27	130	Мышьяк	20	36,8
Галлий	27	33	Натрий	27	133
Гафний	20	21	Неон	0	0,0464
Гелий	0	0,143	Никель	20	92
Германий	0	60,3	Ниобий	27	53
Железо	0	75	Олово	20	65
Золото	0	310	Осмий	20	88
Индий	20	88	Палладий	20	76,2
Иод	24,4	0,419	Платина	20	74,1
Иридий	20	138	Плутоний	27	5,23

Кадмий	20	93	Рений	20	50,2
Калий	7	100	Родий	18	125
Кальций	0	98	Ртуть	20	8,447
Кислород	7	0,025	Рубидий	20	35,5
Рутений	20	108	Титан	20	15,5
Свинец	20	34,89	Торий	27	35,6
Селен	25	0,13	Углерод	20	114
Сера	0	0,208	Уран	27	22,5
Серебро	27	418	Фтор	0	0,0248
Сурьма	20	23	Хлор	0	0,0079
Таллий	27	47	Хром	27	67
Тантал	27	63	Цезий	20	23,8
Теллур	20	58,15	Цинк	20	111

* Большинство приведенных в таблице элементов имеют существенную зависимость коэффициента теплопроводности от температуры (у некоторых элементов в сотни раз). Данные не распространяются на температуры, отличные от приведенных в таблицах.

Таблица 3.3

Вещество	k, Вт/м·К,	Вещество	k, Вт/м·К
Алюмель	32,7	Манганин	21,7
Армко-железо	77,9	Мельхиор	37,1
Бабит Б 6	21	Монель	22,1
Бабит Б 16	25	Нейзильбер	125
Бабит Б 83	33	Нихром	12,2 – 17,1
Бабит Б 89	39	Припой АРС 30	39
Бронза	32 – 135	Сплав Вуда	13,4
Инвар	11,0	Сталь 20	56,9
Константан	20,9	Сталь 45	48,1
Копель	24,2	Сталь У - 8	50,2
Латунь	70 - 183		

Таблица 3.4

Материал	Объёмный вес, кг/м ³	t, °C	k, Вт/(м·К)
Теплоизоляционные материалы			
Асбест	470 - 900	20	0,16 – 0,37
Бумага	-	-	0,06 – 0,37
Вата хлопковая	-	-	0,03
Вата шлаковая	100 - 800	100	0,05 – 0,14
Войлок	-	-	0,04
Воск	-	-	0,04
Картон	-	-	0,14
Кожа	1000	50	0,18 – 0,19
Лёд	900	0	2,22
Льняное полотно	-	-	0,09
Опилки	-	-	0,05
Песок морской	16300	50	0,03
Пробка измельчённая	37	50	0,04
Пробка прессованная	400	-	0,07
Снег свежеснежавший	-	-	0,1

Снег уплотнённый	-	-	0,21
Фарфор	-	-	1,05
Фланель	-	-	0,1
Целлюлоза	100	0	0,46
Шелк	-	-	0,04 – 0,05
Шлак	-	-	0,84
Эбонит			0,18
Древесина			
Береза	720	-	0,15
Дуб	850	-	0,17
Кедр	470	-	0,095
Кипарис	385	-	0,1
Клён	630	-	0,12
Лиственница	600	-	0,13
Пихта	-	-	0,04 – 0,13
Пробковое дерево	-	-	0,04
Секвойя	500	-	0,11
Сосна	440	-	0,08 – 0,11
Тополь	450	-	0,1
Фанера	-	-	0,125
Ясень	700	-	0,15
Стекла			
Крон обыкновенный	-	45	1
Кварц плавленый	-	100	1,46
Пирекс	2230	20	1,14
Флинт обыкновенный	-	0	0,795
Флинт тяжёлый	-	0	0,78
Хрусталь	2720	20	0,9
Растительные масла и нефтепродукты			
Бензин	-	50	0,11
Вазелин	-	25	0,184
Газолин	-	30	0,14
Глицерин	-	20	0,276
Керосин	-	0	0,12
Масло касторовое	-	20	0,18
Масло оливковое	-	20	0,165
Масло парафиновое	-	30	0,123
Масло трансформа- торное	-	30	0,128
Нефть	-	-	0,14
Парафин	-	30	0,12
Топливо дизельное	-	20	0,12
Строительные материалы			
Асфальт	2100	20	0,699
Базальт	-	-	2,177
Бетон с гравием	-	-	1,5
Битум	1050	20	0,963
Гранит	2600 - 2700	-	2,68 – 3,35

Таблица 3.5

Жидкость	t, °C	k, Вт/(м·К)	Жидкость	t, °C	k, Вт/(м·К)
Ацетон	0	0,117	Кислота ук- сусная	-	0,18
Бензол	12	0,139	Нефть	13	0,149
Вода	4,1	0,54	Нитробензол	12,5	0,159
Вода тяжё- лая	0	0,559	Сероуглерод	12	0,144
Гексан	4	0,152	Спирт мети- ловый	12	0,207
Глицерин	12	0,281	Спирт этило- вый 90%	12	0,184
Дихлорэтан	-	0,147	Толуол	0	0,146
Кислота серная 90%	32	0,354	Углерод че- тырёххлори- стый	12	0,106
Кислота со- ляная 38%	32	0,440	Хлороформ	12	0,121

3.5. Теплопроводность газов

Как было показано в механике, система, выведенная из состояния равновесия, таким образом, что её суммарная энергия увеличивается, будучи предоставленная сама себе, стремится занять такое состояние, в котором бы её энергия становилась минимальной. Такое естественное свойство природных объектов распространяется и на термодинамические системы. Если идеальный газ вывести из состояния равновесия, изменив в какой-либо части объёма температуру или концентрацию молекул, то прекращение внешнего воздействия повлечёт за собой стремление системы вернуться в равновесное состояние, при котором распределение температур и концентраций будет равномерным. Процессы выравнивания температуры и концентрации происходит вследствие передачи физических величин от одной области системы, другим. Такие процессы называются явлениями переноса. В зависимости от того, какая из физических величин участвует в переносе свойств, различают несколько характерных явлений.

Рассмотрим некоторый объём идеального газа, заключённый между двумя параллельными плоскими поверхностями, обладающими различной температурой T_1 и T_2 . В случае постоянства этих температур в исследуемом объёме газа вдоль направления x перпендикулярного плоскостям установится стационарный поток теплоты.

Выделим прямоугольную поверхность площадью $ds = dydz$ (рис. 3.9), перпендикулярную оси x . В некоторой точке K , расположенной от выделенной площадки на расстоянии средней длины свободного пробега молекулы $\langle \lambda \rangle$ температура определится в виде

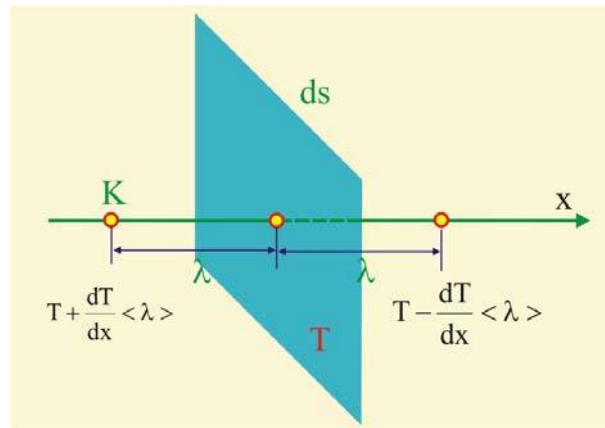


Рис. 3.9. Перенос количества теплоты

$$T = \pm \frac{dT}{dx} \langle \lambda \rangle.$$

Молекулы рассматриваемого идеального газа в общем случае обладают энергией

$$E = \frac{i}{2} nk_B T, \quad (3.53)$$

где i – число степеней молекулы, n – концентрация молекул.

Для молекул одноатомного газа уравнение энергии молекул представиться следующим образом

$$E = \frac{3}{2} nk_B T. \quad (3.54)$$

Теплоёмкость единичного объёма газа определится как

$$C_V \rho = \frac{dE}{dT} = \frac{i}{2} nk_B. \quad (3.55)$$

Поскольку среди хаотически движущихся молекул невозможно выделить какое-либо преимущественное направление, то правомерно считать, что вдоль выбранной оси x движется треть всех, присутствующих в объёме молекул, причём половина из них летит вправо, а вторая половина, наоборот, влево. С учётом этого обстоятельства количество тепла переносимого через площадку ds слева направо можно записать посредством следующей зависимости

$$\frac{1}{6} n \langle v \rangle > \frac{i}{2} k_B \left(T + \frac{dT}{dx} \langle \lambda \rangle \right) ds dt . \quad (3.56)$$

Площадку ds будут достигать только те молекулы, которые находятся от неё на расстоянии, меньшим, чем выбранное значение длины свободного пробега $\langle \lambda \rangle$. Справа налево тоже будет переноситься тепло в количестве

$$\frac{1}{6} n \langle v \rangle > \frac{i}{2} k_B \left(T - \frac{dT}{dx} \langle \lambda \rangle \right) ds dt . \quad (3.57)$$

Разность выражений (3.56) и (3.57) позволяет получить количество теплоты проходящей через площадку ds

$$\delta Q = \frac{1}{6} n \langle v \rangle > \frac{i}{2} k_B 2 \frac{dT}{dx} \langle \lambda \rangle ds dt . \quad (3.58)$$

Совмещая уравнения (3.55) и (3.58), получим

$$\delta Q = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle \lambda \rangle C_{v\rho} \frac{dT}{dx} ds dt . \quad (3.59)$$

В табл. 3.6 приведены значения коэффициента теплопроводности для газов.

Таблица 3.6.

Газ	$t, ^\circ\text{C}$	$k, \text{Вт/(м}\cdot\text{К)}$	Газ	$t, ^\circ\text{C}$	$k, \text{Вт/(м}\cdot\text{К)}$
Азот	0	0,024	Вода (пар)	300	0,043
Аммиак	0	0,022	Вода (пар)	500	0,069
Аргон	0	0,016	Вода (пар)	700	0,098
Вода (пар)	100	0,024	Водород	0	0,168
Воздух	-19,1	0,008	Криптон	0	0,009
Воздух	0	0,024	Ксенон	0	0,005
Воздух	200	0,037	Неон	0	0,0046
Гелий	0	0,143	Сероводород	0	0,013
Кислород	0	0,024	Хлор	0	0,007

Малый коэффициент теплопроводности газов обуславливает их применение в качестве теплоизоляторов, например, в строительстве. Этим же свойством газов плохо проводить тепло пользуются при создании тёплой одежды, в частности, костюмов для подводного плавания, так называемых, гидрокостюмов. В ткань костюма вводится большое число замкнутых воздушных полостей (рис. 3.10), которые являются теплоизоляторами. Все виды зимней меховой одежды используют тоже свойство воздуха. Таким образом, расхожее выражение «Шуба хорошо греет» является с позиций термодинамики, не совсем корректны. Материал шубы не греет, а сохраняет тепло её владельца. В строительных конструкциях, например, двойное остекление окон, тоже «эксплуатирует» низкое значение теплопроводности слоя воздуха, помещённого между параллельными стеклянными пластинами. Теплопроводность стекла примерно в 125 раз больше теплопроводности воздуха.

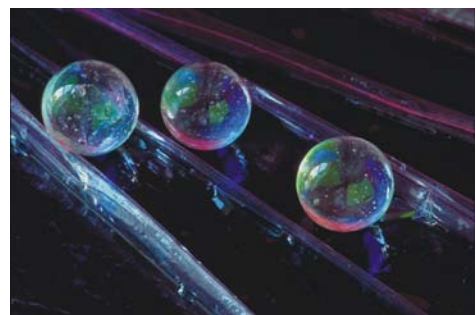


Рис.3.10. Термопластик

Хорошая теплопроводность металлов служит основной причиной использования их при необходимости отвода тепла или его рассеянии в окружающем пространстве. Если открыть заднюю стенку любого электронного устройства, то можно обнаружить транзисторы 1, наклеенные на алюминиевые или медные пластины 2 (рис. 3.11). Иногда для увеличения поверхности, пластины имеют причудливую форму. Это радиаторы, используемые как предо-

хранительные средства против перегрева полупроводниковых устройств. Как правило, мощные транзисторы используются в выходных каскадах усилительных и коммутирующих устройств, в частности, во всех звуковоспроизводящих аппаратах: радиоприёмниках, магнитофонах, телевизорах, персональных компьютерах и т.п. устройствах бытового, технического и научного назначения. Популярность меди и алюминия в современных конструкциях обусловлена именно их свойством хорошо проводить электрический ток и тепло.

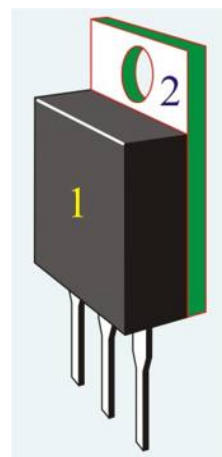


Рис. 3.11. Охлаждение транзистора

3.6. Уравнение теплопроводности [10]

Уравнение теплопроводности было впервые записано Фурье великим французским математиком и физиком, который придерживался, популярной в начале XIX века теории теплорода, поэтому уравнение в общем виде (3.52) было записано вначале на основе опытных данных. Несмотря на необоснованность исходных предпосылок, в ряде частных случаев они оказались достаточными для построения теории. Если рассматривались термодинамические системы постоянного объёма, находящиеся при неизменном давлении, то явления теплопроводности протекают так, как если бы тепло было неким веществом, перемещаемым в пространстве со всеми истекающими очевидными последствиями. Никаких источников тепла и стоков, только перемещение. При постоянстве объёма тепло уместно отождествлять с внутренней энергией вещества. Фурье полагал, при выводе уравнения, что тепло передаётся только путём теплообмена, конвекция и лучеиспускание отсутствуют. Постоянство объёма освобождало от рассмотрения перемещения вещества. Такие условия позволили рассматривать распространение тепла как течение жидкости, т.е. использовать методы, наработанные к тому времени в гидродинамике, т.е. практически развивать механический подход.

По аналогии с течением сплошных сред было введено понятие плотности теплового потока. Вектор плотности теплового потока $\vec{j}$, совпадающий с направлением распространения тепла по модулю равен количеству тепла, проходящего в единицу времени через единичную площадь, перпендикулярную направлению распространения тепла.

Предположим, что в неограниченной однородной среде возникает одномерный поток тепла, причём направление распространения совпадает с осью ox . Одномерность потока предполагает изменение характеристик среды и параметров потока только во времени и в направлении распространения тепла. Тепловой поток, таким образом, является функцией только двух переменных $\vec{j} = \vec{j}(x, t)$.

Выделим в однородной среде (рис. 3.12) бесконечно протяжённую призму или цилиндр площадью поперечного сечения s , параллельную выбранному направлению распространения тепла и рассмотрим бесконечно малую его толщину dx . Количество тепла, поступающего в выделенную область цилиндра, определится как

$$\delta Q_x = j(x)sdt. \quad (3.60)$$

На выходе из области количество тепла станет равным

$$\delta Q_{(x+dx)} = j(x+dx)sdt. \quad (3.61)$$

Отсутствие поступления теплоты через боковые поверхности цилиндра позволяет количество тепла проходящего через выделенный объём цилиндра за время dt представить следующим образом

$$\delta Q = [j(x) - j(x+dx)]sdt = -\left(\frac{\partial j}{\partial x}\right)sdxdt. \quad (3.62)$$

Величину δQ можно выразить через массу рассматриваемого объёма, удельную теплоёмкость вещества c и изменение температуры dT

$$\delta Q = dm c dT = \rho s dx c dT. \quad (3.63)$$

Приравняем далее левые части уравнений (3.62) и (3.63)

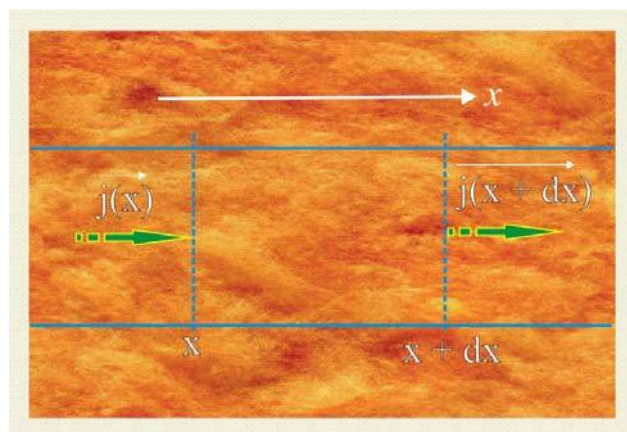


Рис. 3.12. Поток тепла $\vec{j}$

$$\rho s dx c dT = - \left(\frac{\partial j}{\partial x} \right) s dx dt ,$$

после очевидных сокращений и разделения переменных, получим

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = - \frac{\partial j}{\partial x} . \quad (3.64)$$

На качественном уровне понятно, что тепловой поток должен зависеть от разности температур, это следует из эмпирического уравнения (3.52). Из этого уравнения следует, что поток тепла может возникать только в том случае, если температура изменяется от точки к точке рассматриваемого объёма, причём вектор $\vec{j}$ направлен от точек с высшей температурой к точкам с низшей температурой. Вернёмся к уравнению (3.52)

$$\delta Q = ks \Delta t \frac{T_2 - T_1}{x}, \Rightarrow \frac{\delta Q}{s dt} = k \frac{T_2 - T_1}{x}, \Rightarrow j = k \frac{T_2 - T_1}{x} . \quad (3.65)$$

Применительно к рассматриваемому случаю рассматриваемое уравнение переписется следующим образом

$$j = k \frac{\partial T}{\partial x} . \quad (3.66)$$

Уравнение (3.64) с учётом полученного значения потока тепла (3.66) переписется следующим образом

$$j = k \frac{\partial T}{\partial x} . \quad (3.67)$$

Подставим значение теплового потока из уравнения (3.67) в уравнение (3.64)

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial T}{\partial x} \right) . \quad (3.68)$$

Полученное уравнение (3.68) называется уравнением теплопроводности. В частном случае, если коэффициент теплопроводности k не зависит от температуры, уравнение упрощается

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} . \quad (3.69)$$

Если объединить физические параметры среды в одну величину

$$\chi^2 = \frac{k}{\rho c} , \quad (3.70)$$

которая называется температуропроводностью, то уравнение (3.69) примет вид

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \chi^2 \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} . \quad (3.71)$$

Напомним, что полученные выше уравнения записаны в предположении отсутствия в рассматриваемом объёме источников тепла, хотя на практике часто встречаются обратные случаи. Например, при протекании тока или радиоактивном распаде в среде выделяется тепло. Обозначив через q количество тепла выделяемого внутренними источниками в единицу времени в единичном объёме, уравнение теплопроводности можно представить так

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = - \frac{\partial j}{\partial x} + q, \quad \frac{\partial T}{\partial t} = \chi \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + q . \quad (3.72)$$

Если свойства среды и температура имеют объёмную зависимость, т.е. изменяются в трёх направлениях, то уравнение теплопроводности усложнится

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = - \left(\frac{\partial j}{\partial x} + \frac{\partial j}{\partial y} + \frac{\partial j}{\partial z} \right) + q . \quad (3.73)$$

Аналитическое решение уравнения (3.73) получено только для самых простых случаев. На практике, однако, часто встречаются задачи распространения тепла, обладающие сферической или цилиндрической симметрией. Получим уравнение теплопроводности для сферически симметричной задачи.

Вектор потока тепла $\vec{j}$ в этом случае направлен по радиусу цилиндра (рис. 3.13), другими словами, $\vec{j} = f(r, t)$. Количество тепла поступающего за промежуток времени dt в выделенную область между сферами определится как

$$\delta Q_r = j(r) 4\pi r^2 dt. \quad (3.74)$$

Количество тепла, покидающего сферу большего радиуса, запишется следующим образом

$$\delta Q_{(r+dr)} = j(r+dr) 4\pi (r+dr)^2 dt. \quad (3.75)$$

Определим разность тепловых потоков

$$\delta Q = -4\pi \frac{\partial}{\partial r} (jr^2) dr dt. \quad (3.76)$$

С учётом соотношения (3.76) для количества тепла втекающего за время dt в рассматриваемый сферический слой из окружающей среды уравнение теплопроводности можно представить по аналогии с уравнением (3.69) следующим образом

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (jr^2),$$

(3.77)

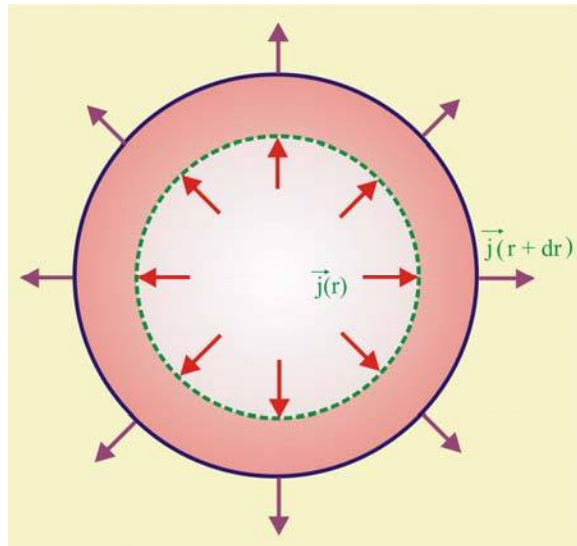


Рис.3.13. Сферическая симметрия

3.7. Выравнивание температур

Пусть два тела, обладающие теплоёмкостями C_1 и C_2 находятся в контакте и при различных температурах T_1 и T_2 (рис. 3.14). Предположим так же, что теплообмен происходит только между телами, а с внешней средой отсутствует. В этой ситуации количество тепла отданного одним телом должно быть равно количеству тепла, принятого другим телом. Математически это можно записать так

$$\delta Q = -C_1 dT_1 = C_2 dT_2, \quad (3.78)$$

где dT_1 – понижение температуры первого тела, dT_2 – повышение температуры второго тела. При постоянстве величин теплоёмкостей для рассматриваемых тел для них можно записать уравнение Фурье (3.52) в следующем виде

$$C_1 \frac{dT_1}{dt} = -\frac{k\Delta s(T_1 - T_2)}{x}, \quad (3.79)$$

$$C_2 \frac{dT_2}{dt} = +\frac{k\Delta s(T_1 - T_2)}{x}, \quad (3.80)$$

Следует обратить внимание на то, что если $T_1 > T_2$, то $(dT_1/dt) < 0$, а $(dT_2/dt) > 0$, другими словами, происходит выравнивание температуры тел. Температура более нагретого тела уменьшается, а температура менее нагретого – увеличивается. Если уравнения (3.79) и (3.80) сложить

$$C_1 \frac{dT_1}{dt} = C_2 \frac{dT_2}{dt},$$

и проинтегрировать, то получим

$$C_1 T_1 = C_2 T_2. \quad (3.81)$$

Предположим далее, что в момент времени $t = 0$ температуры тел будут равны $T_{1(0)}$ и $T_{2(0)}$, в этом случае

$$C_1 T_1 + C_2 T_2 = C_1 T_{1(0)} + C_2 T_{2(0)}. \quad (3.82)$$

По истечении длительного промежутка времени $T_1 = T_2 = T$, т.е.

$$T = \frac{C_1 T_{1(0)} + C_2 T_{2(0)}}{C_1 + C_2}. \quad (3.83)$$

Скорость изменения температуры определим, предполагая, что температура одного из тел меняется мало. Так например происходит при измерении температуры термометром, когда нагревание или охлаждение рабочего тела термометра не влечёт за собой значительного изменения температуры окружающей среды. В этом случае $C_1 \ll C_2$, $T_2 = T_{2(0)}$. Введём обозначение

$$\theta = T_1 - T = T_1 - T_2. \quad (3.84)$$

Скорость изменения температуры можно представить следующим образом

$$\frac{dT}{dt} = \frac{d(T_1 - T)}{dt} = \frac{d\theta}{dt}. \quad (3.85)$$

Уравнение (3.79) в этом случае примет вид

$$C_1 \frac{d\theta}{dt} = -\frac{k\Delta s\theta}{x} = -k^*\theta. \quad (3.86)$$

Интегрирование уравнения (3.86) приводит к следующему результату

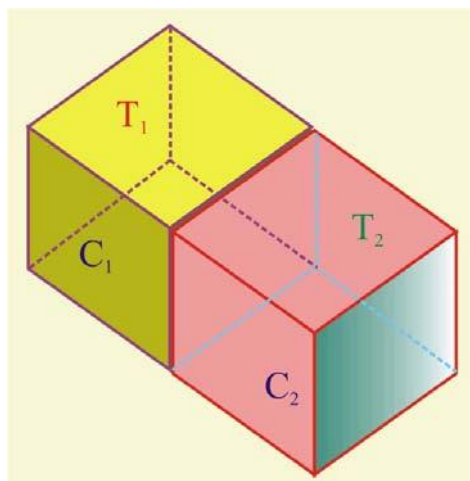


Рис. 3.14. Теплообмен

$$\ln \theta = -\frac{k^*}{C_1} + \text{const} . \quad (3.87)$$

Постоянную интегрирования определим, используя начальное условие $\theta = \theta_0$, имеющее место при $t = 0$

$$\theta = \theta_0 \exp\left(-\frac{k^*}{C_1} t\right). \quad (3.88)$$

Из уравнения (3.88) следует, что уменьшение температуры первого тела происходит по экспоненциальному закону, причём скорость спада температуры определяется отрицательным показателем экспоненты $(-k\Delta s/xC_1)$, зависящим от коэффициента теплопроводности тела k , площади контакта Δs , линейного размера тела x и теплоёмкости тела C_1 .

Полученные уравнения применяются при вычислении изменений температуры в нестационарных тепловых потоках. Рассмотрим плоскую стенку площадью поперечного сечения Δs , помещённую между двумя средами с меняющимися по различным законам температурами (рис. 3.15). Из среды I в перегородку поступает количество тепла δQ_1 , в среду II через перегородку поступает тепло в количестве δQ_2 . Тепловой баланс математически можно представить следующим образом

$$\delta Q = \delta Q_1 - \delta Q_2 .$$

Обозначим бесконечно малое изменение градиента температуры как

$$\vartheta = d\left(\frac{dT}{dx}\right). \quad (3.89)$$

Градиент температуры внутри стенки будет меняться по закону

$$\delta Q = k\Delta s dt \left(\frac{dT}{dx} + \vartheta\right) - k\Delta s dt \frac{dT}{dx} = k\Delta s dt \vartheta . \quad (3.90)$$

Величина δQ представляет собой теплоту, вызывающую повышение температуры некоторого объёма стенки $V_i = \Delta s dx$ на величину dT , другими словами,

$$\delta Q = mCdT = \rho C\Delta s dx dT . \quad (3.91)$$

Приравняем уравнения (3.90) и (3.91)

$$\frac{dT}{dt} = \frac{k}{\rho C} \frac{d\vartheta}{dx} = \frac{k}{\rho C} \frac{d^2 T}{dx^2} . \quad (3.92)$$

С учётом уравнения коэффициента температуропроводности (3.70), имеем

$$\frac{dT}{dt} = \chi^2 \frac{d\vartheta}{dx} = \frac{k}{\rho C} \frac{d^2 T}{dx^2} ,$$

или

$$\frac{dT}{dt} = \chi^2 \frac{d^2 T}{dx^2} , \quad (3.93)$$

что совпадает с уравнением (3.71). Если тепловой поток распространяется не только в одном направлении, то уравнение (3.94) переписывается в более общем виде

$$\frac{dT}{dt} = \chi^2 \nabla^2 T , \quad (3.94)$$

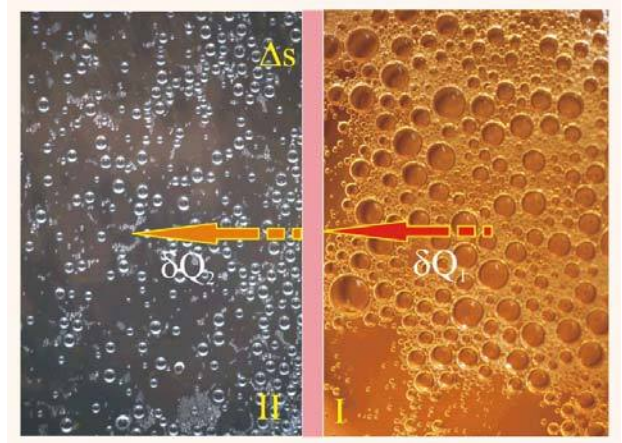


Рис. 3.15. Нестационарный тепловой поток

где $\nabla^2 T = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}$. Уравнение (3.94) называется уравнением Фурье – Кирхгофа.

3.8. Закон охлаждения Ньютона

Из повседневного опыта известно, что если чашку кофе или чая оставить на столе, то через некоторое время она остынет до температуры окружающего воздуха. Закономерность этого процесса впервые была установлена Ньютоном. Рассмотрим процесс охлаждения нагретого до температуры T_1 тела, помещённого в среду с более низкой температурой T_2 (рис. 3.16). Определим, следуя Ньютону, взаимосвязь между температурой тела T , которую оно будет иметь по прошествии времени t . Естественно, что процесс выравнивания температуры будет определяться, прежде всего, физическими характеристиками самого охлаждающегося тела. Введём в рассмотрение коэффициент теплоотдачи h , являющийся сложной функцией геометрических, физических и химических характеристик тела и среды, в частности, плотности, вязкости, теплоёмкости и температуропроводности.



Рис. 3.16. Охлаждение тела

Количество тепла отданного нагретым телом за промежуток времени dt определится как

$$\delta Q = hs(T - T_2)dt. \quad (3.95)$$

Величину δQ можно выразить через массу тела m , удельную теплоёмкость c и уменьшение температуры $-dT$

$$\delta Q = -cmdT. \quad (3.96)$$

Объединим уравнения (3.95) и (3.96)

$$hs(T - T_2)dt = -cmdT. \quad (3.97)$$

Разделим переменные и проинтегрируем уравнение (3.97)

$$dt = -\frac{cm}{hs} \frac{dT}{(T - T_2)}, \quad t = -\frac{cm}{hs} \int_{T_1}^{T^*} \frac{dT}{T - T_2} = -\frac{cm}{hs} \ln \frac{T^* - T_2}{T_1 - T_2}. \quad (3.98)$$

Полученное уравнение является законом охлаждения Ньютона, который устанавливает промежуток времени в течение которого температура тела понизится от T_1 до T^* при сохранении неизменной температуры окружающей среды. Разрешим закон охлаждения Ньютона относительно температуры T^*

$$T^* = T_2 + (T_1 - T_2) \exp\left(-\frac{cm}{sh} t\right). \quad (3.99)$$

Из последнего уравнения следует, что температура горячего тела сравняется с температурой окружающей среды при $t \rightarrow \infty$, естественно, такой результат несколько обескураживает, потому что процесс выравнивания температур произойдёт за конечное время. Дело в том, что во времена Ньютона мало что было известно о процессе испускания нагретыми телами электромагнитных волн в инфракрасном диапазоне. С учётом излучения процесс охлаждения будет протекать интенсивнее.

3.9. Примеры явлений переноса

Пример № 1. Атомарный водород содержат при давлении $p = 1$ Па при температуре $T = 50$ К. Какова длина свободного пробега атомов?

1. Запишем уравнение для длины свободного пробега

$$\langle \ell \rangle = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d_0^2 n}, \quad (1)$$

где $d_0 \cong 1,5 \cdot 10^{-10}$ м – эффективный диаметр атома или молекулы, который, как правило, заимствуется из справочника, n концентрация, в данном случае атомов.

2. В уравнении (1) неизвестна концентрация атомов, которую можно найти, воспользовавшись следствием основного уравнения МКТ

$$p = nk_B T, \Rightarrow n = \frac{p}{k_B T}. \quad (2)$$

3. Подставим значение n из уравнения (2) в уравнение (1)

$$\langle \ell \rangle = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d_0^2 p} \cong \frac{1,4 \cdot 10^{-23} 50}{1,41 \cdot 3,14 \cdot 2,25 \cdot 10^{-20} \cdot 1} \cong 7 \cdot 10^{-3} \text{ м}. \quad (3)$$

Пример № 2. Определить величину давления p при котором длина свободного пробега молекул хлора Cl_2 составляет $\langle \ell \rangle = 0,1$ м, если температура газа равна $T = 1000$ К.

1. Из уравнения для давления газа выразим величину концентрации молекул, воспользовавшись уравнением (2) предыдущей задачи

$$p = nk_B T, \Rightarrow n = \frac{p}{k_B T}. \quad (1)$$

2. Подставим выражение для концентрации из (1) в уравнение для длины свободного пробега

$$\langle \ell \rangle = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d_0^2 p}. \quad (2)$$

3. Выразим из уравнения (2) искомое давление, при учёте значения диаметра молекул $d_0 = 3,7 \cdot 10^{-10}$ м

$$p = \frac{k_B T}{\langle \ell \rangle \sqrt{2} \pi d_0^2} \cong \frac{1,4 \cdot 10^{-23} \cdot 10^3}{0,1 \cdot 1,41 \cdot 3,14 \cdot 1,37 \cdot 10^{-19}} \cong 0,23 \text{ Па}. \quad (3)$$

Пример № 3. В газоразрядной трубке объёмом $V = 1$ л содержится гелий массой $m = 2$ г. Определить длину свободного пробега молекул газа.

1. Диаметр молекул гелия примем равным $d_0 = 2 \cdot 10^{-10}$ м, молярная масса гелия $\mu = 4 \cdot 10^{-3}$ кг/моль.

2. Запишем уравнение для длины свободного пробега молекул газа, воспользовавшись уравнением (3) задачи 1.5.1

$$\langle \ell \rangle = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d_0^2 p}. \quad (1)$$

3. Давление p выразим из уравнения Клайперона-Менделеева

$$p = \frac{m}{\mu V} RT. \quad (2)$$

4. Совместим уравнения (1) и (2)

$$\langle \ell \rangle = \frac{k_B T \mu V}{\sqrt{2\pi d_0^2 m R T}} = \frac{k_B \mu V}{\sqrt{2\pi d_0^2 m R}} \cong \frac{1,4 \cdot 10^{-23} \cdot 4 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-3}}{1,41 \cdot 3,14 \cdot 4 \cdot 10^{-20} \cdot 2 \cdot 10^{-3} \cdot 8,3} \cong 1,9 \cdot 10^{-8} \text{ м}$$

Пример № 4. Средняя длина пробега молекул кислорода O_2 составляет $\langle \ell \rangle = 10$ см. Определить плотность газа.

1. Воспользуемся последним уравнением предыдущей задачи

$$\langle \ell \rangle = \frac{k_B T \mu V}{\sqrt{2\pi d_0^2 m R T}} = \frac{k_B \mu V}{\sqrt{2\pi d_0^2 m R}}, \quad (1)$$

и выразим из него плотность $\rho = m/V$

$$\langle \ell \rangle = \frac{k_B \mu}{\sqrt{2\pi d_0^2 R \rho}}. \quad (2)$$

2. Разрешим уравнение (2) относительно плотности ρ

$$\rho = \frac{k_B \mu}{\langle \ell \rangle \sqrt{2\pi d_0^2 R}}. \quad (3)$$

3. Подставим в уравнение (3) следующие характеристики газа: $\mu = 32 \cdot 10^{-3}$ кг/моль, $d_0^2 = 3 \cdot 10^{-10}$ м

$$\rho = \frac{1,4 \cdot 10^{-23} \cdot 32 \cdot 10^{-3}}{0,1 \cdot 1,41 \cdot 3,14 \cdot 9 \cdot 10^{-20} \cdot 8,3} \cong 1,3 \cdot 10^{-6} \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}. \quad (4)$$

Пример № 5. Электровакуумный прибор содержит некоторое количество атмосферного воздуха при температуре $t = 100^\circ \text{C}$. Давление в колбе составляет $p = 1 \cdot 10^{-2}$ Па. Можно ли считать прибор вакуумированным, или характерный размер устройства $L = 10$ см?

1. Чтобы установить высокий ли вакуум внутри прибора, необходимо, чтобы длина свободного пробега имеющихся молекул газа была существенно больше характерного размера, т.е. $\langle \ell \rangle \gg L$.

2. Перепишем уравнение (1) задачи 1.5.3

$$\langle \ell \rangle = \frac{k_B T}{\sqrt{2\pi d_0^2 p}}. \quad (1)$$

3. Подставим в последнее уравнение заданные по условию задачи параметры, а также $d_0 \cong 3,2 \cdot 10^{-10}$ м

$$\langle \ell \rangle \cong \frac{1,4 \cdot 10^{-23} \cdot 373}{1,41 \cdot 3,14 \cdot 1 \cdot 10^{-19} \cdot 10^{-4}} \cong 118 \text{ м}. \quad (2)$$

4. Так как $\langle \ell \rangle / L = 1180$, можно считать, что прибор является высоко вакуумированным устройством.

Пример № 6. Молекулы водорода H_2 имеют при нормальных условиях среднюю длину свободного пробега $\langle \ell \rangle \cong 1 \cdot 10^{-7}$ м. Оценить диаметр молекулы водорода и сравнить с табличным значением.

1. Для оценки диаметра молекулы водорода воспользуемся уравнением (2) примера № 2

$$\langle \ell \rangle = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d_0^2 p}, \quad (1)$$

откуда выразим диаметр d_0

$$\langle \ell \rangle \sqrt{2} \pi d_0^2 p = k_B T, \Rightarrow d_0 = \sqrt{\frac{k_B T}{\langle \ell \rangle \sqrt{2} \pi p}}. \quad (2)$$

2. Подставим в уравнение (2) заданные по условию величины и табличные данные и оценим диаметр молекулы водорода

$$d_0 = \sqrt{\frac{1,41 \cdot 10^{-23} \cdot 273}{1 \cdot 10^{-7} \cdot 1,41 \cdot 3,14 \cdot 10^5}} \cong 2,94 \cdot 10^{-10} \text{ м}. \quad (3)$$

3. В соответствии с табличными данными диаметр молекулы водорода составляет $d_0 = 2,5 \cdot 10^{-10}$ м, ошибка приближённой оценки составляет $\delta \cong 15\%$.

Пример № 7. Определить среднюю длину свободного пробега молекул азота N_2 в воздухе при нормальных условиях. Диаметр молекулы азота принять равным $d_0 = 0,32$ нм.

1. Запишем табличные данные, дополняющие условие задачи: $p = 0,1$ МПа, $T = 273$ К, $\mu = 28 \cdot 10^{-3}$ кг/моль.

2. Определим среднюю длину свободного пробега, воспользовавшись уравнением (1) предыдущей задачи

$$\langle \ell \rangle = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d_0^2 p} \cong \frac{1,4 \cdot 10^{-23} \cdot 273}{4,42 \cdot 10^{-19} \cdot 10^5} \cong 84,5 \text{ нм}. \quad (1)$$

Пример № 8. На околоземной орбите, на высоте $h = 100$ км среднегодовая температура составляет, примерно $t \cong 77^\circ \text{C}$. Диаметр молекул водорода и гелия, которые наиболее вероятны на этих высотах, можно принять равным $d_0 \cong 2 \cdot 10^{-10}$ м. Определить длину свободного пробега молекул этих газов.

1. Чтобы воспользоваться уравнением (1) предыдущей задачи, необходимо вычислить давление на заданной высоте

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{\mu g h}{RT}\right) \cong 10^5 \exp\left(-\frac{2 \cdot 10^{-3} \cdot 10^5}{8,3 \cdot 196}\right) \cong 3 \cdot 10^4 \text{ Па}. \quad (1)$$

2. Определим среднюю длину свободного пробега молекул

$$\langle \ell \rangle = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d_0^2 p} \cong \frac{1,4 \cdot 10^{-23} \cdot 196}{4,42 \cdot 4 \cdot 10^{-20} \cdot 3 \cdot 10^4} \cong 5 \cdot 10^{-7} \text{ м}. \quad (2)$$

Пример № 9. На высоте $h = 300$ км над поверхностью Земли концентрация частиц составляет $n \cong 10^{15} \text{ 1/м}^3$. Средний диаметр частиц равен $d_0 = 0,3$ нм. Определить длину свободного пробега частиц на этой высоте.

1. Длина свободного пробега частиц определится в этом случае по уравнению

$$\langle \ell \rangle = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d_0^2 n} \cong \frac{1}{4,44 \cdot 4 \cdot 10^{-20} \cdot 10^{15}} \cong 5630 \text{ м}. \quad (1)$$

Полученный результат не является удивительным, потому что концентрация частиц на обсуждаемой высоте мала, поэтому околоземную среду можно считать вакуумом.

Пример № 10. В закрытом сосуде азот N_2 содержится при давлении 100 кПа и температуре 27 °С. определить длину свободного пробега молекул.

1. В данном случае уместна формула (1) примера № 7, т.е.

$$\langle \ell \rangle = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d_0^2 p} \cong \frac{1,4 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{1,41 \cdot 3,14 \cdot 1 \cdot 10^{-19} \cdot 10^8} \cong 9,5 \cdot 10^{-11} \text{ м}. \quad (1)$$

Пример № 11. Установить зависимость средней длины свободного пробега $\langle \ell \rangle$ молекул идеального газа от величины давления при изохорном и изобарном процессах.

1. Установим зависимость $\langle \ell \rangle = f(p)$ для изохорного процесса, для чего запишем уравнение Клайперона-Менделеева в следующем виде

$$p = \frac{m}{V} \frac{RT}{\mu} = \rho \frac{RT}{\mu}. \quad (1)$$

2. Подставим полученное уравнение давления в формулу (1) предыдущей задачи

$$\langle \ell \rangle = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d_0^2 p} = \frac{k_B T \mu}{\sqrt{2} \pi d_0^2 \rho R T} = \frac{k_B \mu}{\sqrt{2} \pi d_0^2 \rho R}. \quad (2)$$

3. Уравнение (2) представляет собой набор постоянных величин, плотность газа так же не меняется $\rho = m/V$, потому что объём неизменен во время изменения состояния. Таким образом, при изохорном процессе средняя длина свободного пробега молекул идеального газа не зависит от величины давления.

4. Проанализируем зависимость $\langle \ell \rangle = f(p)$ для изобарного процесса при $p = \text{const}$. В этом случае согласно уравнению (2) длина свободного пробега будет обратно пропорциональна величине давления $p \sim 1/p$.

Пример № 12. Определить среднее число столкновений $\langle z \rangle$ за 1 секунду молекулы азота N_2 , находящегося при давлении 1 МПа и температуре $t = 27^\circ \text{C}$.

1. Запишем уравнение для среднего числа столкновений молекул газа

$$\langle z \rangle = \sqrt{2} \pi d_0^2 n \langle v \rangle. \quad (1)$$

где d_0^2 квадрат эффективного диаметра молекулы, n концентрация молекул, $\langle v \rangle$ средняя арифметическая скорость молекул.

2. Определим концентрацию молекул из уравнения для давления газа

$$p = nk_B T, \Rightarrow n = \frac{p}{k_B T}. \quad (2)$$

3. Найдём далее среднюю арифметическую скорость молекул газа при заданных условиях

$$\langle v_{\text{Ар}} \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}. \quad (3)$$

4. Подставим полученные значения концентрации и средней скорости $\langle v_{\text{Ар}} \rangle$ и табличные значение диаметра молекулы $d_0 = 3,2 \cdot 10^{-10}$ м и молярной массы азота $\mu = 28 \cdot 10^{-3}$ кг/моль в исходное уравнение (1)

$$\langle z \rangle = \sqrt{2} \pi d_0^2 \frac{p}{k_B T} \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} \cong 4,44 \cdot 10^{-19} \cdot \frac{10^6}{1,4 \cdot 10^{-23} \cdot 300} \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot 8,3 \cdot 300}{3,14 \cdot 28 \cdot 10^{-3}}} \cong 5 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}. \quad (4)$$

Пример № 13. Молекулярный водород H_2 при нормальных условиях занимает объём $V = 10^9 \text{ м}^3$. Найти число столкновений N_Σ , которые испытывают молекулы газа в течение 1 с.

1. По условию задачи: $\mu = 2 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$, $d_0 = 2,5 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, $p = 0,1 \text{ МПа}$, $T = 273 \text{ К}$.
2. Определим массу газа заключенного в заданном объёме

$$pV = \frac{m}{\mu} RT \Rightarrow m = \frac{\mu p V}{RT}. \quad (1)$$

3. Найдём число молекул газа, составляющих заданный объём

$$\frac{m}{\mu} = \frac{N}{N_A}, \Rightarrow N = \frac{m N_A}{\mu}. \quad (2)$$

4. Средняя арифметическая скорость молекул водорода составит

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}. \quad (3)$$

5. Для нахождения концентрации молекул воспользуемся уравнением (2)

$$n = \frac{N}{V} = \frac{\mu p V N_A}{\mu V R T} = \frac{p N_A}{R T} = \frac{p}{k_B T}. \quad (4)$$

6. Определим среднее число столкновений одной молекулы водорода за 1 секунду

$$\langle z \rangle = \sqrt{2} \pi d_0^2 n \langle v \rangle \cong \sqrt{2} \pi d_0^2 \frac{p}{k_B T} \sqrt{\frac{8R}{\pi\mu}}, \quad (5)$$

$$\langle z \rangle = 4,44 \cdot 6,25 \cdot 10^{-20} \frac{10^5}{1,4 \cdot 10^{-23}} \sqrt{\frac{8 \cdot 8,3}{3,14 \cdot 2 \cdot 10^{-3} \cdot 273}} \cong 1,2 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1} \quad (6)$$

7. Найдём число столкновений всех молекул за 1 секунду

$$N_\Sigma = \langle z \rangle N = \langle z \rangle \frac{pV}{k_B T} \cong 1,2 \cdot 10^{10} \cdot \frac{10^5 \cdot 10^{-9}}{1,4 \cdot 10^{-23} \cdot 273} \cong 3 \cdot 10^{26}. \quad (7)$$

Пример № 14. В газоразрядной трубке находится неон при температуре $T = 300 \text{ К}$ и давлении $p = 1 \text{ Па}$. Определить число атомов газа, ударяющихся за 1 секунду о катод прибора, имеющий форму диска площадью $s = 1 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$.

1. Определим концентрацию молекул газа в трубке

$$p = nk_B T, \Rightarrow n = \frac{p}{k_B T}. \quad (1)$$

2. Запишем уравнение для средней арифметической скорости молекул неона

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}. \quad (2)$$

3. Определим среднее значение числа столкновений молекул, приняв величину эффективного диаметра молекулы $d_0 = 3,5 \cdot 10^{-10} \text{ м}$

$$\langle z \rangle = \sqrt{2} \pi d_0^2 n \langle v \rangle = \sqrt{2} \pi d_0^2 \frac{p}{k_B T} \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}, \quad (3)$$

$$\langle z \rangle = 4,44 \cdot 1,2 \cdot 10^{-19} \cdot \frac{1}{1,4 \cdot 10^{-23} \cdot 300} \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot 8,3 \cdot 300}{3,14 \cdot 2 \cdot 10^{-2}}} \cong 7 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}. \quad (4)$$

4. Определим площадь поперечного сечения одной молекулы неона

$$s_0 = \frac{1}{4} \pi d_0^2 = \frac{3,14 \cdot 1,2 \cdot 10^{-19}}{4} \cong 9,4 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2. \quad (5)$$

5. Найдём число, способных одновременно соприкоснуться с поверхностью катода

$$N = \frac{s}{s_0} \cong \frac{1 \cdot 10^{-4}}{9,4 \cdot 10^{-20}} \cong 1 \cdot 10^{15}. \quad (6)$$

6. Определим общее число атомов неона, попадающих на катод в течение 1 секунды

$$N_{\Sigma} = N \langle z \rangle \cong 7 \cdot 10^{19}. \quad (7)$$

Пример № 15. Определить среднюю продолжительность $\langle \tau \rangle$ свободного пробега молекул кислорода при температуре $T = 250 \text{ K}$ и давлении $p = 100 \text{ Па}$.

1. Для определения средней частоты соударения молекул кислорода воспользуемся уравнением (3) предыдущей задачи

$$\langle z \rangle = \sqrt{2} \pi d_0^2 n \langle v \rangle \cong \sqrt{2} \pi d_0^2 \frac{p}{k_B} \sqrt{\frac{8R}{\pi \mu T}}. \quad (1)$$

2. Среднее время свободного пробега между соударениями молекул будет численно равно периоду соударений, т.е.

$$\langle \tau \rangle = \frac{1}{\langle z \rangle} = \frac{k_B \sqrt{\pi \mu T}}{\pi p d_0^2 \sqrt{16R}} = \frac{k_B}{\pi p d_0^2} \sqrt{\frac{\pi \mu T}{16R}}. \quad (2)$$

3. Подставим в уравнение (2), наряду с заданными по условию задачи величинами, следующие табличные данные: $\mu = 32 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$, $d_0 = 3 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, $R = 8,3 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$

$$\langle \tau \rangle \cong \frac{1,4 \cdot 10^{-23}}{3,14 \cdot 10^2 \cdot 9 \cdot 10^{-20}} \sqrt{\frac{3,14 \cdot 32 \cdot 10^{-3} \cdot 250}{133}} \cong 215 \text{ нс}. \quad (3)$$

Пример № 16. Установить зависимость средней длины свободного пробега молекул идеального газа от температуры T при изохорном процессе.

1. Запишем уравнения для средней длины свободного пробега молекулы и уравнение для концентрации молекул, воспользовавшись уравнением (1) примера № 14

$$\langle \ell \rangle = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d_0^2 n}, \quad n = \frac{p}{k_B T}, \quad \langle \ell \rangle = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d_0^2 p}. \quad (1)$$

2. Выразим далее давление p из уравнения Клапейрона-Менделеева и подставим в уравнение (1)

$$pV = \nu RT, \quad p = \frac{\nu RT}{V}, \quad \langle \ell \rangle = \frac{k_B TV}{\sqrt{2} \pi d_0^2 \nu RT}, \quad (2)$$

$$\langle \ell \rangle = \frac{k_B V}{\sqrt{2} \pi d_0^2 \nu R}, \quad (3)$$

где ν – количество вещества, V – объём газа.

3. Как видно из уравнения (3) длина свободного пробега молекул от температуры не зависит.

Пример № 17. Найти зависимость среднего числа столкновений молекул $\langle z \rangle$ идеального газа в 1 секунду от давления p при изохорном способе изменения состояния. Зависимости представить в виде качественного графика.

1. Запишем уравнение для среднего числа столкновений молекул идеального газа, подставив в это уравнение значение концентрации молекул из уравнения (1) предыдущей задачи

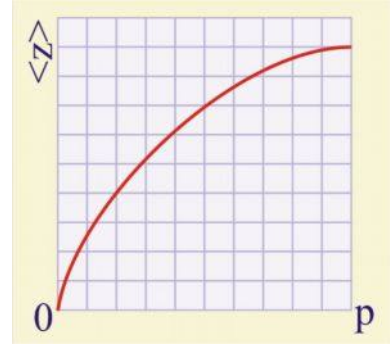
$$\langle z \rangle = \sqrt{2} \pi d_0^2 n \langle v \rangle \cong \sqrt{2} \pi d_0^2 \sqrt{\frac{8Rp^2}{\pi \mu k_B^2 T}}. \quad (1)$$

2. Выразим температуру из уравнения Клайперона-Менделеева

$$pV = \nu RT, \Rightarrow T = \frac{pV}{\nu R}, \quad (2)$$

и подставим значение T в уравнение (1)

$$\begin{aligned} \langle z \rangle &= \sqrt{2\pi d_0^2} \sqrt{\frac{8Rp^2 \nu R}{\pi \mu k_B^2 p V}} = \sqrt{2\pi d_0^2} \sqrt{\frac{8R^2 p}{\pi \mu k_B^2 V}} = \\ &= \sqrt{2d_0^2} \sqrt{\frac{8N_A^2 m \pi p}{\mu^2 V}}, \Rightarrow \langle z \rangle \sim \sqrt{p}. \end{aligned} \quad (3)$$



Пример № 18. Какую максимальную концентрацию молекул водорода H_2 нужно обеспечить, чтобы в сферическом сосуде радиусом $r = 0,1$ м они не сталкивались друг с другом?

1. Чтобы выполнялось заданное условие необходимо, чтобы средняя длина свободного пробега $\langle \ell \rangle$ превосходила размеры сосуда, т.е.

$$\langle \ell \rangle \geq 2r \geq \frac{1}{\sqrt{2\pi d_0^2 n}}. \quad (1)$$

2. выразим из уравнения (1) концентрацию атомов водорода n подставив значение эффективного диаметра молекул $d_0 = 0,25$ нм

$$n \leq \frac{1}{\sqrt{2\pi d_0^2} 2r} \cong \frac{1}{1,41 \cdot 3,14 \cdot 6,25 \cdot 10^{-20} \cdot 0,2} \leq 1,8 \cdot 10^{19} \frac{1}{\text{м}^3}. \quad (2)$$

Пример № 19. Оценить число молекул воздуха, соударяющихся в секунду со стеной вашей комнаты на её площади $S = 1 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$.

1. Запишем дополнительные данные, соответствующие условиям жилой комнаты: $d_0 \cong 0,3$ нм; $T = 300$ К, $p = 0,1$ МПа; $\mu = 3 \cdot 10^{-2}$ кг/моль.

2. Определим среднюю частоту столкновения молекул воздуха, воспользовавшись уравнением (1) примера № 15

$$\langle z \rangle = \sqrt{2\pi d_0^2} n \langle v \rangle \cong \sqrt{2\pi d_0^2} \frac{p}{k_B} \sqrt{\frac{8R}{\pi \mu T}}. \quad (1)$$

$$\langle z \rangle \cong 4,44 \cdot 9 \cdot 10^{-20} \frac{10^5}{1,4 \cdot 10^{-23}} \sqrt{\frac{66,4}{3,14 \cdot 3 \cdot 10^{-2} \cdot 300}} \cong 4,4 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}. \quad (2)$$

3. Найдём число молекул воздуха, способных одновременно попадать на заданную площадь стены

$$\nu_s = \langle z \rangle \frac{S}{s_0} = \langle z \rangle \frac{6S}{\pi d_0^3} \cong 4,4 \cdot 10^9 \cdot \frac{6 \cdot 10^{-4}}{3,14 \cdot 2,7 \cdot 10^{-29}} \cong 3 \cdot 10^{34} \text{ с}^{-1}. \quad (3)$$

Пример № 20. В разреженном газе с постоянной скоростью v движется шар радиуса r . Число молекул в единице объёма равно n , масса одной молекулы составляет m_0 . Скорость движения шара во много раз превышает скорость теплового движения молекул $v \gg v_0$. Оценить силу сопротивления, действующую на шар

1. Поскольку $v \gg v_0$, то можно считать, что при встрече с молекулой, шар сообщает ей импульс, который можно определить из закона сохранения импульса

$$F \cdot \Delta t = m_0 v - m_0 v_0, \quad (1)$$

так как $m_0 v \gg m_0 v$, то

$$F \cdot \Delta t \approx m_0 v. \quad (2)$$

2. Определим далее количество молекул, способных одновременно встретиться с поверхностью шара при его поступательном движении

$$N_1 = \frac{S}{s_0} = \frac{4\pi r^2}{\pi d_0^2} = \frac{4r^2}{d_0^2}. \quad (3)$$

3. Средняя частота столкновения с шаром будет примерно равна средней частоте их столкновений при тепловом движении

$$\langle z \rangle = \sqrt{2} \pi n d_0^2 v. \quad (4)$$

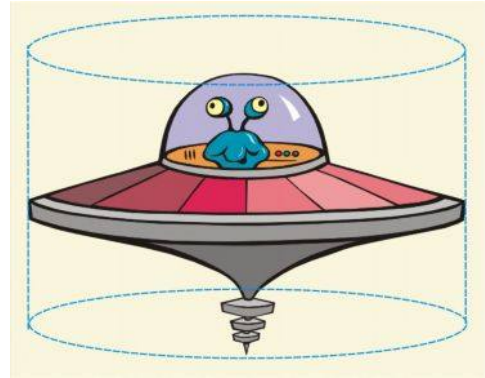
4. Число частиц одновременно сталкивающихся с поверхностью шара

$$N_\Sigma = \langle z \rangle N_1 = 4\sqrt{2} \pi r^2 n v. \quad (5)$$

5. Сила сопротивления, таким образом, определится суммарным импульсом, сообщаемым шаром в единицу времени всем, встречающимся молекулам

$$F \approx N_\Sigma \frac{m_0 v}{\Delta t} \approx 4\sqrt{2} n m_0 v^2 \pi r^2. \quad (6)$$

Пример № 21. Космический аппарат радиуса $r = 0,564$ м входит в верхние слои атмосферы с первой космической скоростью $v \cong 8$ км/с. Разреженная газовая среда характеризуется давлением воздуха $p = 10^{-4}$ Па и температурой $T = 1500$ К. Определить среднее число столкновений аппарата с молекулами воздуха в течение 1 с.



1. За промежуток времени Δt аппарат столкнётся со всеми молекулами, содержащимися в цилиндре площадью $S = \pi r^2 \cong 1$ м² и длиной $L = v \cdot \Delta t$, число которых определится в виде

$$N = nV = n\pi r^2 v \Delta t, \quad (1)$$

где n — концентрация молекул воздуха.

2. Молекулы в данном случае можно считать неподвижными, т.к. скорость аппарата во много раз меньше скорости теплового движения молекул. Концентрация молекул, при этом, может быть выражена через уравнения состояния

$$n = \frac{p}{k_B T}. \quad (2)$$

3. Подставим значение концентрации в уравнение (1) для единицы времени и получим искомое число частиц

$$N = \frac{\pi r^2 p v}{k_B T} \cong \frac{3,14 \cdot 0,318 \cdot 10^{-4} \cdot 8 \cdot 10^3}{1,4 \cdot 10^{-23} \cdot 1500} \cong 4 \cdot 10^{19} \frac{1}{с}. \quad (3)$$

Пример № 22. Сферический сосуд радиусом $r = 0,1$ м содержит гелий, концентрация атомов которого такова, что они не испытывают столкновений между собой. Какая масса газа заключена в сосуде?

1. Длина свободного пробега атомов газа по условию данной задачи должна быть больше характерного размера ограничивающего его сосуда, т.е. $\langle \ell \rangle \geq 2r$

$$\langle \ell \rangle = \frac{1}{\sqrt{2} \pi n d_0^2} \geq 2r. \quad (1)$$

2. Примем далее $d_0 = 0,2$ нм и решим уравнение (1) относительно критического значения концентрации

$$n_{cr} \geq \frac{1}{2\pi\sqrt{2}d_0^2}. \quad (2)$$

3. Определим далее максимальное число атомов, соответствующих условию отсутствия столкновений

$$N_{max} \leq n_{cr} \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{2r^2}{3 \cdot \sqrt{2}d_0^2}. \quad (3)$$

4. Используя понятие количества вещества, найдём массу гелия содержащегося в заданных условиях при его молярной массе $\mu = 4 \cdot 10^{-3}$ кг/моль

$$m = \frac{\mu \cdot N_{max}}{N_A} = \frac{\mu \cdot 2r^2}{3\sqrt{2}d_0^2 N_A} \cong \frac{4 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot 10^{-2}}{3 \cdot 1,41 \cdot 4 \cdot 10^{-20} \cdot 6 \cdot 10^{23}} \cong 8 \cdot 10^{-10} \text{ кг}. \quad (4)$$

Пример № 23. Средняя длина пробега молекул гелия при нормальных условиях равна $\langle \ell \rangle = 1,8 \cdot 10^{-7}$ м. Определить коэффициент диффузии гелия D .

1. Определим среднюю арифметическую скорость молекул гелия при нормальных условиях $p = 10^5$ Па, $T = 273$ К

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \cong \sqrt{\frac{8 \cdot 8,3 \cdot 273}{3,14 \cdot 4 \cdot 10^{-3}}} \cong 1200 \frac{\text{м}}{\text{с}}. \quad (1)$$

2. Подставим значение средней арифметической скорости в уравнение для коэффициента диффузии

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle \ell \rangle \cong 0,33 \cdot 1200 \cdot 1,8 \cdot 10^{-7} \cong 7,2 \cdot 10^{-5} \frac{\text{м}^2}{\text{с}}. \quad (2)$$

Пример № 24. Диффузия кислорода при температуре $T = 273$ К равна $D = 1,9 \cdot 10^{-5}$ м²/с. Определить при заданных условиях длину свободного пробега молекул.

1. Определим среднюю арифметическую скорость молекул кислорода при заданной температуре и молярной массе $\mu = 32 \cdot 10^{-3}$ кг/моль

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}. \quad (1)$$

2. Запишем далее уравнение для коэффициента диффузии и решим его относительно средней длины свободного пробега

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle \ell \rangle, \Rightarrow \langle \ell \rangle = \frac{3D}{\langle v \rangle} = 3D \sqrt{\frac{\pi\mu}{8RT}} \cong 6 \cdot 10^{-5} \sqrt{\frac{3,14 \cdot 32 \cdot 10^{-3}}{66,4 \cdot 273}} \cong 1,4 \cdot 10^{-7} \frac{\text{м}^2}{\text{с}}$$

Пример № 25. Определить отношение коэффициентов диффузии в двух состояниях азота N_2 : при нормальных условиях и при давлении $p = 100$ Па с температурой $T = 300$ К.

1. Для азота, находящегося в нормальных условиях уравнение коэффициента диффузии можно записать следующим образом

$$D_1 = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8RT_1}{\pi\mu}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}\pi d_0^2 n_1}, \quad (1)$$

где n_1 — концентрация молекул азота при нормальных условиях, μ — молярная масса азота, d_0 — эффективный диаметр молекулы.

2. Выразим концентрацию n_1 через давление

$$p = nk_B T, \Rightarrow n_1 = \frac{p_1}{k_B T_1}. \quad (2)$$

3. Подставим значение концентрации молекул из уравнения (1) в уравнение (2)

$$D_1 = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8RT_1}{\pi\mu}} \cdot \frac{k_B T_1}{\sqrt{2\pi d_0^2 p_1}}. \quad (3)$$

4. Запишем по аналогии с уравнением (3) соотношение для коэффициента диффузии для второго, заданного по условию задачи, состояния

$$D_2 = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8RT_2}{\pi\mu}} \cdot \frac{k_B T_2}{\sqrt{2\pi d_0^2 p_2}}. \quad (4)$$

5. Найдём отношение D_1/D_2

$$\frac{D_1}{D_2} = \frac{\sqrt{T_1^3} \cdot p_2}{\sqrt{T_2^3} \cdot p_1} \cong \frac{\sqrt{273^3} \cdot 100}{\sqrt{300^3} \cdot 10^5} \cong 8,8 \cdot 10^{-4}. \quad (5)$$

Пример № 26. Найти отношение коэффициентов диффузии D_1 газообразного кислорода O_2 и газообразного водорода H_2 , находящихся в одинаковых условиях.

1. Воспользуемся уравнением (1) предыдущей задачи

$$D_1 = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu_1}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi d_1^2 n}}, \quad D_2 = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu_2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi d_2^2 n}}, \quad (1)$$

где μ_1, μ_2 молярная масса кислорода и водорода, соответственно, d_1, d_2 эффективные диаметры молекул этих газов.

2. Найдём отношение коэффициентов диффузии

$$\frac{D_2}{D_1} = \frac{\sqrt{\mu_1} \cdot d_1^2}{\sqrt{\mu_2} \cdot d_2^2} \cong \frac{\sqrt{32 \cdot 10^{-3}} \cdot 9 \cdot 10^{-10}}{\sqrt{2 \cdot 10^{-3}} \cdot 6,25 \cdot 10^{-10}} \cong 5,8. \quad (2)$$

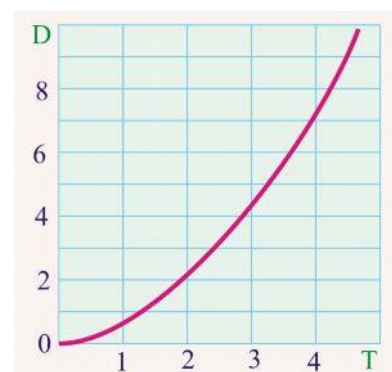
Пример № 27. Определить зависимость коэффициента диффузии D от температуры T при изобарном изменении состояния. Привести качественный график зависимости.

1. Воспользуемся уравнением коэффициента диффузии, в котором концентрация молекул газа выражена через давление, коэффициент Больцмана и температуру, уравнение (3) примера № 26.

$$D = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \cdot \frac{k_B T}{\sqrt{2\pi d_0^2 p}} = C \cdot \sqrt{T^3}, \quad (1)$$

где C – комбинация постоянных величин, входящих в уравнение (1).

2. Построим далее в относительных единицах график зависимости $D \sim \sqrt{T^3}$.



Пример № 28. Определить зависимость коэффициента диффузии D от температуры T при изохорном изменении состояния. Привести качественный график зависимости.

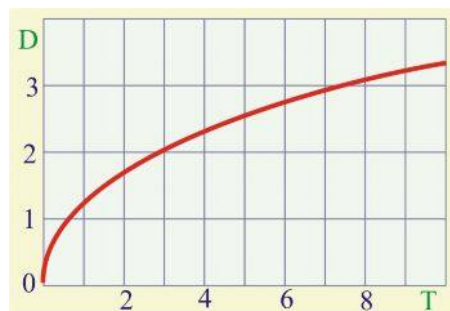
1. Постоянство объёма и массы вещества обуславливает неизменность концентрации молекул, таким образом, в уравнении коэффициента диффузии

$$D = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}\pi d_0^2 n}, \quad (1)$$

переменной величиной является только температура.

2. Коэффициент диффузии пропорционален корню квадратному из абсолютной температуры

$$D \approx C\sqrt{T}. \quad (2)$$



Пример № 29. Определить зависимость коэффициента диффузии D от температуры T при изобарном изменении состояния. Привести качественный график зависимости.

1. Воспользуемся уравнением (1) предыдущей задачи, выразив концентрацию молекул n через давление p и температуру T

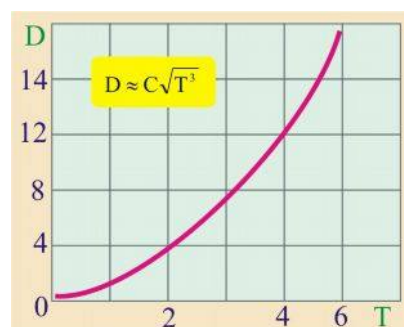
$$p = nk_B T, \Rightarrow n = \frac{p}{k_B T}, \quad (1)$$

$$D = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \frac{k_B T}{\sqrt{2}\pi d_0^2 p}. \quad (2)$$

2. В уравнении (2) переменной величиной является только температура T , потому его можно представить следующим образом

$$D \approx C\sqrt{T^3}, \quad (3)$$

т.е. коэффициент диффузии в изобарном процессе пропорционален корню квадратному из куба температуры.

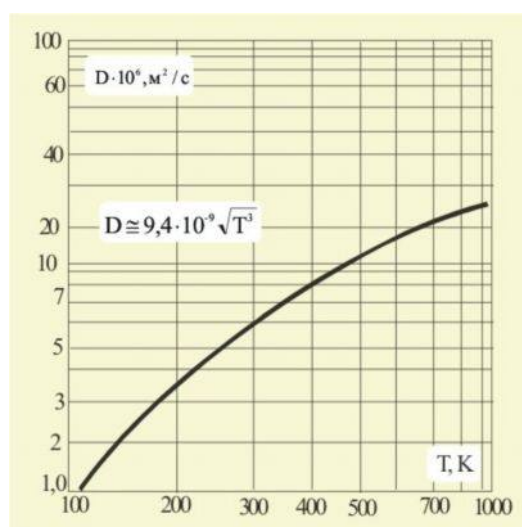


Пример № 30. Получить график зависимости коэффициента диффузии кислорода D от температуры T в интервале температур $100 \leq T \leq 1000$ К при постоянном давлении $p = \text{const} = 0,1$ МПа.

1. Для получения графической зависимости $D = f(T)$ воспользуемся уравнением (3) предыдущей задачи, определив предварительно численное значение коэффициента C

$$C = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8R}{\pi\mu}} \frac{k_B}{\sqrt{2}\pi d_0^2 p} \approx \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8 \cdot 8,3}{3,14 \cdot 32 \cdot 10^{-3}}} \times \frac{1,4 \cdot 10^{-23}}{1,41 \cdot 9 \cdot 10^{-20} \cdot 10^5} \approx 9,4 \cdot 10^{-9} \frac{\text{м}^2}{\text{с} \sqrt{\text{К}^3}}.$$

$$D \approx 9,4 \cdot 10^{-9} \sqrt{T^3}. \quad (1)$$



Пример № 31. Во сколько раз изменится коэффициент диффузии молекул кислорода, находящихся в закрытом объёме, если количество молекул и температуру увеличить в четыре раза?

1. Увеличение числа молекул в четыре раза при фиксированном объёме приведёт к пропорциональному увеличению концентрации молекул. Уравнения для коэффициентов диффузии молекул газа в заданных условиях, с учётом уравнения (1) задачи 1.6.6 можно записать следующим образом

$$D_1 = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}\pi d_0^2 n}, \quad D_2 = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8R4T}{\pi\mu}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}\pi d_0^2 4n}, \quad (1)$$

2. Отношение коэффициентов диффузии, таким образом, определится соотношением

$$\frac{D_2}{D_1} = \frac{\sqrt{4T}}{\sqrt{T}} \frac{4n}{n} = 8. \quad (2)$$

Пример № 32. Азот N_2 , находящийся в закрытом объёме подвергли мгновенному нагреву, увеличив температуру в 100 раз, так что половина молекул распалась на атомы. Во сколько раз, при этом, изменился коэффициент диффузии газа?

1. Если в первоначальном состоянии количество молекул обозначить через N , то после диссоциации молекул, количество частиц станет равным $1,5 N$, другими словами, концентрация частиц увеличится в 1,5 раза.

2. Уравнения коэффициентов диффузии (1) предыдущей задачи можно переписать следующим образом

$$D_1 = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}\pi d_0^2 n}, \quad D_2 = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8R \cdot 100 \cdot T}{\pi\mu}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}\pi d_0^2 \cdot 1,5n}. \quad (1)$$

2. Изменение коэффициента диффузии представится следующим образом

$$\frac{D_2}{D_1} = \frac{\sqrt{100}}{1,5} \cong 6,7. \quad (2)$$

Пример № 33. Определить динамическую вязкость η кислорода O_2 , находящегося при температуре $T = 273 K$ и давлении $p = 0,1 MPa$.

1. Коэффициент динамической вязкости идеального газа определяется уравнением

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

где ρ – плотность газа, $\langle v \rangle$ – средняя арифметическая скорость, $\langle \ell \rangle$ – средняя длина свободного пробега молекул.

2. Плотность газа ρ определим из уравнения Клайперона-Менделеева

$$pV = \frac{m}{\mu} RT, \quad p = \frac{m}{V} \frac{RT}{\mu}, \quad \rho = \frac{p\mu}{RT}. \quad (2)$$

3. Подставим в уравнение (1) значение плотности, средней арифметической скорости и средней длины свободного пробега

$$\eta = \frac{1}{3} \frac{p\mu}{RT} \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}\pi d_0^2 n}. \quad (3)$$

4. Заменим далее значение концентрации n

$$\eta = \frac{1}{3} \frac{p\mu}{RT} \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \cdot \frac{k_B T}{\sqrt{2}\pi d_0^2 p} = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8\mu T}{\pi R}} \cdot \frac{k_B}{\sqrt{2}\pi d_0^2}. \quad (4)$$

5. Подставим в уравнение (4) следующие значения параметров кислорода $\mu = 32 \cdot 10^{-3}$ кг/моль, $d_0 = 2,2 \cdot 10^{-10}$ м

$$\eta \cong \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8 \cdot 32 \cdot 10^{-3} \cdot 273}{26}} \cdot \frac{1,4 \cdot 10^{-23}}{4,4 \cdot 4,84 \cdot 10^{-20}} \cong 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ Па} \cdot \text{с}. \quad (5)$$

Пример № 34. Определить среднюю длину свободного пробега $\langle \ell \rangle$ молекул азота N_2 , находящегося в нормальных условиях, если его динамическая вязкость равна $\eta = 17$ мкПа·с.

1. Преобразуем уравнение (3) предыдущей задачи к следующему виду

$$\eta = \frac{1}{3} \frac{p\mu}{RT} \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \cdot \langle \ell \rangle, \quad (1)$$

откуда

$$\langle \ell \rangle = \frac{3\eta}{p} \sqrt{\frac{\pi RT}{8\mu}}. \quad (2)$$

2. Подставим в уравнение (2) заданные параметры: $T = 273$ К, $\mu = 28 \cdot 10^{-3}$ кг/моль, $p = 10^5$ Па

$$\langle \ell \rangle = \frac{3\eta}{p} \sqrt{\frac{\pi RT}{8\mu}} \cong \frac{3 \cdot 17 \cdot 10^{-6}}{10^5} \sqrt{\frac{3,14 \cdot 8,3 \cdot 273}{8 \cdot 28 \cdot 10^{-3}}} \cong 9 \cdot 10^{-8} \text{ м}. \quad (3)$$

Пример № 35. Найти динамическую вязкость гелия при нормальных условиях, если коэффициент диффузии равен $D = 1 \cdot 10^{-4}$ м²/с.

Решение

1. Запишем уравнения для коэффициентов динамической вязкости и диффузии

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \langle v \rangle \langle \ell \rangle, \quad D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle \ell \rangle. \quad (1)$$

2. Сравнение уравнений (1) даёт основание записать следующую зависимость для коэффициента динамической вязкости

$$\eta = D\rho. \quad (2)$$

3. Плотность гелия ($\mu = 4 \cdot 10^{-3}$ кг/моль) определим из уравнения Клайперона-Менделеева

$$p = \frac{m}{V} \frac{RT}{\mu}, \Rightarrow \rho = \frac{p\mu}{RT}. \quad (3)$$

4. Подставим значение плотности из уравнения (3) в уравнение (2)

$$\eta = D \frac{p\mu}{RT} = 1 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{10^5 \cdot 4 \cdot 10^{-3}}{8,3 \cdot 273} \cong 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ Па} \cdot \text{с}. \quad (4)$$

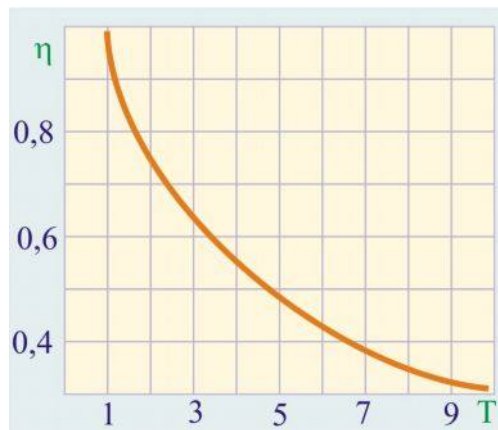
Пример № 36. Определить зависимость динамической вязкости η от температуры T при изобарном процессе. Зависимость представить графически.

1. Запишем уравнение коэффициента динамической вязкости

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \langle v \rangle \langle \ell \rangle = \frac{1}{3} \frac{p\mu}{RT} \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \times \quad (1)$$

$$\times \frac{1}{\sqrt{2\pi d_0^2 n}} = \frac{p}{3} \sqrt{\frac{8RT\mu^2}{R^2 T^2 \mu}} \cdot \langle \ell \rangle$$

$$\eta \approx \sqrt{\frac{8\mu}{RT}}, \Rightarrow \eta \approx \sqrt{\frac{1}{T}}. \quad (2)$$



2. Таким образом, коэффициент динамической вязкости в изобарном процессе пропорционален единице, делённой на корень квадратной из абсолютной температуры. На рисунке в относительных единицах приведена зависимость $\eta = f(T)$

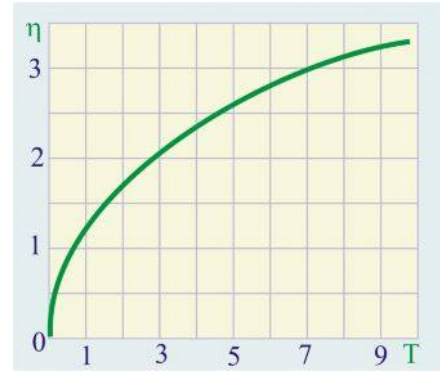
Пример № 37. Определить зависимость динамической вязкости η от температуры T при изохорном процессе. Зависимость представить графически.

1. При $V = \text{const}$ концентрация частиц остаётся тоже постоянной, поэтому, давление в уравнении плотности (3) предыдущей задачи целесообразно записать следующим образом

$$\rho = \frac{p\mu}{RT} = \frac{nk_B T\mu}{RT} = \frac{nk_B\mu}{R}. \quad (1)$$

2. Запишем уравнение для коэффициента динамической вязкости, подставив туда значения плотности ρ , средней арифметической скорости $\langle v \rangle$ и средней длины свободного пробега $\langle \ell \rangle$

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{1}{3} \frac{nk_B T\mu}{RT} \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \frac{1}{\sqrt{2}\pi d_0^2 n} = \\ &= \frac{1}{3} \frac{k_B\mu}{R} \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \frac{1}{\sqrt{2}\pi d_0^2}. \end{aligned} \quad (2)$$



из полученного уравнения (2) видно, что коэффициент динамической вязкости при изохорном процессе пропорционален корню квадратному из температуры, т.е. $\eta \sim \sqrt{T}$.

Пример № 38. Установить зависимость коэффициента динамической вязкости η от давления p при изотермическом процессе.

1. В данном случае целесообразно воспользоваться уравнением (1) примера № 36

$$\eta = \frac{1}{3} \frac{p\mu}{RT} \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}\pi d_0^2 n}, \quad (1)$$

выразив концентрацию частиц тоже через давление

$$n = \frac{p}{k_B T}. \quad (2)$$

2. Подставим значение концентрации n из уравнения (2) в уравнение для коэффициента динамической вязкости (1)

$$\eta = \frac{1}{3} \frac{p\mu}{RT} \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \cdot \frac{k_B T}{\sqrt{2}\pi d_0^2 p}. \quad (3)$$

3. Из уравнения (3) следует, после сокращения на p , что коэффициент динамической вязкости не зависит от давления.

Пример № 39. Установить зависимость коэффициента динамической вязкости η от давления p при изохорном процессе. Зависимость изобразить графически.

1. Запишем уравнение для коэффициента динамической вязкости в форме уравнения (3) предыдущей задачи

$$\eta = \frac{1}{3} \frac{p\mu}{RT} \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \cdot \frac{k_B T}{\sqrt{2}\pi d_0^2 p} = \frac{1}{3} \frac{\mu}{R} \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \frac{k_B}{\sqrt{2}\pi d_0^2}. \quad (1)$$

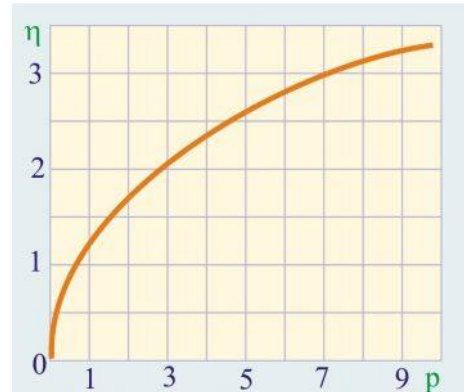
2. Выразим далее переменную в данном случае величину T из уравнения Клайперона-Менделеева

$$pV = \nu RT, \Rightarrow T = \frac{pV}{\nu R} \quad (2)$$

и подставим это значение в уравнение (1)

$$\eta = \frac{1}{3} \frac{\mu}{R} \sqrt{\frac{8pV}{\pi\mu\nu}} \frac{k_B}{\sqrt{2\pi}d_0^2}. \quad (3)$$

3. Таким образом $\eta \approx \sqrt{p}$. Качественный график зависимости $\eta = f(p)$ приведён на рисунке.



Пример № 40. Определить коэффициент динамической вязкости η и коэффициент диффузии D воздуха, находящегося при нормальном давлении и температуре $t = 10^\circ\text{C}$. Диаметр молекул воздуха принять равным $d_0 \cong 3 \cdot 10^{-10}$ м.

1. Определим коэффициент диффузии молекул воздуха

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle \ell \rangle = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \frac{k_B T}{\sqrt{2\pi}d_0^2 p} \cong 2 \cdot 10^{-5} \frac{\text{м}^2}{\text{с}}. \quad (1)$$

2. Определим далее коэффициент динамической вязкости, выразив плотность воздуха из уравнения Клайперона Менделеева

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \langle v \rangle \langle \ell \rangle = \rho D = \frac{\rho\mu}{RT} D = \frac{10^5 \cdot 3 \cdot 10^{-2}}{8,3 \cdot 283} \cdot 2 \cdot 10^{-5} \cong 2,55 \cdot 10^{-5} \text{ Па} \cdot \text{с}. \quad (2)$$

Пример № 41. Имеются два известных идеальных газа, находящиеся в одинаковых условиях. Определить соотношение их коэффициентов динамической вязкости.

1. Введём следующие обозначения: молярные массы газов обозначим μ_1, μ_2 , эффективные диаметры молекул – d_1, d_2 . Коэффициенты динамической вязкости газов определяться следующими уравнениями

$$\eta_1 = \frac{1}{3} \frac{\rho\mu_1}{RT} \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu_1}} \frac{k_B T}{\sqrt{2\pi}d_1^2 p}, \quad \eta_2 = \frac{1}{3} \frac{\rho\mu_2}{RT} \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu_2}} \frac{k_B T}{\sqrt{2\pi}d_2^2 p} \quad (1)$$

2. Внесём молярные массы под корень и поделим уравнения (1) друг на друга

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \sqrt{\frac{\mu_1}{\mu_2}} \cdot \left(\frac{d_2}{d_1} \right)^2. \quad (2)$$

Таким образом, при прочих равных условиях динамическая вязкость газов зависит от их молярных масс и эффективных диаметров молекул.

Пример № 42. Заданы коэффициент динамической вязкости газа η и коэффициент диффузии молекул D . Найти концентрацию молекул n .

1. Как было показано ранее, коэффициент динамической вязкости и коэффициент диффузии связаны соотношением

$$\eta = \rho D, \Rightarrow \rho = \frac{\eta}{D}. \quad (1)$$

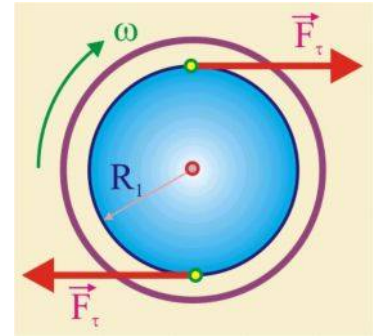
2. Преобразуем далее уравнение плотности следующим образом

$$\rho = \frac{m}{V}, \quad n = \frac{N}{V} = \frac{N\rho}{m} = \frac{N\rho N_A}{N\mu} = \frac{\rho N_A}{\mu}. \quad (2)$$

3. Подставим в уравнение (2) значение плотности из уравнения (1)

$$n = \frac{\eta N_A}{D\mu}. \quad (3)$$

Пример № 43. Цилиндр радиусом $R_1 = 0,1$ м и длиной $l = 0,3$ м на одной оси располагается внутри другого цилиндра радиусом $R_2 = 0,105$ м. Малый цилиндр неподвижен, большой – вращается вокруг геометрической оси с постоянной частотой $n = 15 \text{ с}^{-1}$. В пространстве между цилиндрами находится газ с коэффициентом динамической вязкости $\eta = 8,5 \text{ мкПа}$. Определить касательную силу F_τ , действующую на поверхность внутреннего цилиндра площадью $s = 1 \text{ м}^2$ и приложенный к нему вращательный момент $M(F_\tau)$.



1. Касательную силу, обусловленную эффектами вязкости, определим, воспользовавшись уравнением

$$F_\tau = \eta \frac{dv}{dz} s = \eta \frac{\Delta v}{\Delta z} s = \eta \frac{2\pi n R_2}{R_2 - R_1} s \cong 8,5 \cdot 10^{-6} \frac{6,28 \cdot 15 \cdot 0,105}{5 \cdot 10^{-3}} \cong 1,68 \cdot 10^{-2} \text{ Н} \quad (1)$$

2. На внутренний неподвижный цилиндр действует пара сил, которые приложены в диаметрально противоположных точках неподвижного цилиндра. Модуль момента пары сил определяется в виде произведения модуля одной из сил на кратчайшее расстояние между линиями действия сил

$$M(F_\tau) = |\vec{F}_\tau| \cdot 2R_1 \cong 1,68 \cdot 10^{-2} \cdot 0,2 \cong 3,36 \cdot 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{м}.$$

Пример № 44. Два горизонтальных диска радиусами $R = 0,2$ м расположены друг над другом так, что их оси совпадают. Расстояние между дисками $d = 5 \cdot 10^{-3}$ м. Верхний диск неподвижен, а нижний вращается с постоянной угловой скоростью $\omega = 62,8 \text{ рад/с}$. Между дисками находится воздух с коэффициентом динамической вязкости $\eta = 1,72 \cdot 10^{-5} \text{ Па} \cdot \text{с}$. Определить вращающий момент, приложенный к неподвижному диску.

1. Запишем уравнение касательной силы, возникающей вследствие эффектов внутреннего трения воздуха о поверхности диска

$$F_\tau = \eta \frac{dv}{dz} s \cong \eta \frac{\Delta v}{d} s = \eta \frac{\omega R}{d} \pi R^2. \quad (1)$$

2. На неподвижный диск будет действовать пара сил, приложенных в диаметрально противоположных точках обода неподвижного диска

$$M(F_\tau) = |\vec{F}_\tau| \cdot 2R = \eta \frac{2\pi^2 \omega R^4}{d} \cong 1,72 \cdot 10^{-5} \frac{20 \cdot 62,8 \cdot 1,6 \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 10^{-3}} \cong 7 \cdot 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{м}. \quad (2)$$

Пример № 45. В ультраразреженном азоте, находящимся при давлении $p = 1 \text{ мПа}$ и температуре $T = 300 \text{ К}$, движутся друг относительно друга две параллельные пластины со скоростью $u = 1 \text{ м/с}$. Расстояние между пластинами не изменяется и много меньше средней длины свободного пробега молекул. Определить силу внутреннего трения, действующую на пластины, если их площадь $s = 1 \text{ м}^2$.

1. Запишем уравнение силы внутреннего трения F_τ

$$F_\tau = \eta \frac{dv}{dz} s, \quad (1)$$

в которое входит неизвестный коэффициент динамической вязкости.

2. Определим далее коэффициент динамической вязкости, воспользовавшись уравнением (1) примера № 39

$$\eta = \frac{1}{3} \frac{p\mu}{RT} \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \cdot \frac{k_B T}{\sqrt{2}\pi d_0^2 p} = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{\mu T}{\pi R}} \cdot \frac{k_B}{\sqrt{2}\pi d_0^2}. \quad (2)$$

3. Поскольку расстояние между пластинами на много меньше средней длины свободного пробега молекул ультраразреженного газа, то можно принять, что $\Delta z \cong \langle \ell \rangle$,

$$\Delta z \cong \langle \ell \rangle = \frac{k_B T}{\sqrt{2}\pi d_0^2 p}, \quad (3)$$

где $\langle \ell \rangle$ средняя длина свободного пробега молекул газа.

4. Подставим значения Δz и η в уравнение (1)

$$F_\tau = \eta \frac{u}{\Delta z} s = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{\mu T}{\pi R}} \cdot \frac{k_B}{\sqrt{2}\pi d_0^2} \cdot \frac{\sqrt{2}\pi d_0^2 p}{k_B T} \cdot u \cdot s, \quad (4)$$

после преобразований получим

$$F_\tau = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{\mu}{\pi RT}} p u s \cong 0,33 \sqrt{\frac{28 \cdot 10^{-3}}{3,14 \cdot 8,3 \cdot 300}} \cdot 10^{-3} \cdot 1 \cdot 1 \cong 6,3 \cdot 10^{-7} \text{ Н}. \quad (5)$$

Пример № 46. В разреженном газе с постоянной скоростью v движется шар радиуса r . Концентрация молекул газа n , масса одной молекулы m_0 , тепловые скорости молекул значительно меньше скорости шара. Определить силу сопротивления, действующую на шар.

1. Действующая со стороны газа на шар сила вызвана эффектами внутреннего трения.

$$F = \eta \frac{\Delta v}{\Delta z} s. \quad (1)$$

2. По условию задачи скорость шара во много раз больше средней арифметической скорости теплового движения молекул. Поэтому в первом приближении можно считать, что шар движется в неподвижной газовой среде, причём при соприкосновении с поверхностью шара молекулы изменяют свою скорость от нуля до v , поэтому $\Delta v \cong v$, а $\Delta z \cong \langle \ell \rangle$, т.е. длине свободного пробега.

3. Определим коэффициент динамической вязкости разреженного газа

$$\eta = \frac{1}{3} \rho v \langle \ell \rangle = \frac{1}{3} m_0 n v \langle \ell \rangle. \quad (2)$$

3. Подставим значение η в уравнение (1)

$$F = \frac{1}{3} m_0 n v \langle \ell \rangle \frac{v}{\langle \ell \rangle} s, \quad (3)$$

где $s = \pi r^2$ площадь поперечного сечения шара.

4. Окончательное уравнение силы, действующей на шар примет следующий вид

$$F = \frac{1}{3} m_0 n v^2 \pi r^2. \quad (4)$$

Пример № 47. В разреженном газе с молярной массой μ движется в направлении своей оси диск радиуса r с постоянной скоростью v , которая много меньше средней

арифметической скорости теплового движения. Определить силу, действующую на диск со стороны газа, если известны величина давления p и температуры T .

1. Определим коэффициент динамической вязкости газа

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \langle v \rangle \langle \ell \rangle = \frac{1}{3} \frac{p\mu}{RT} \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \langle \ell \rangle = \frac{1}{3} p \sqrt{\frac{8\mu}{\pi RT}} \langle \ell \rangle. \quad (1)$$

2. Изменение скорости молекул происходит на расстоянии равном средней длине свободного пробега молекул. Так как скорость диска меньше скорости движения молекул, то при попадании молекул на поверхность диска их скорость будет нулевой, другими словами,

$$F = \frac{1}{3} p \sqrt{\frac{8\mu}{\pi RT}} \frac{v}{\langle \ell \rangle} \langle \ell \rangle \pi r^2 = 1,67 p v r^2 \sqrt{\frac{\mu}{RT}}. \quad (2)$$

Пример № 48. В разреженном газе с молярной массой μ движется пластина. Оценить, какую силу необходимо прикладывать к пластине в направлении движения, чтобы её скорость v была постоянной. Площадь пластины s , давление разреженного газа p , температура T . Скорость пластины мала по сравнению со скоростью средней арифметической скоростью теплового движения молекул.

1. Движение пластины в разреженном газе будет замедленным, потому что вследствие эффектов внутреннего трения часть кинетической энергии будет расходоваться на совершение работы против силы внутреннего трения. Чтобы движение стало равномерным необходимо прикладывать в направлении движения силу, равную по модулю силе внутреннего трения.

2. Силу, обусловленную эффектами вязкости, определим, воспользовавшись уравнением (2) предыдущей задачи, с учётом того, что сила внутреннего трения будет приложена к двум поверхностям пластины, перпендикулярным направлению вектора скорости

$$F = \frac{1}{3} p \sqrt{\frac{8\mu}{\pi RT}} \frac{v}{\langle \ell \rangle} \langle \ell \rangle 2s \cong p s v \sqrt{\frac{\mu}{RT}}. \quad (1)$$

Пример № 49. Дождевая капля радиусом $r = 1,5$ мм падает вертикально в воздушной среде при температуре воздуха $T = 300$ К и нормальном атмосферном давлении. Диаметр молекул воздуха составляет $d_0 = 3 \cdot 10^{-10}$ м. При решении считать, что справедлив закон Стокса. Оценить максимальную скорость капли.

1. Ускоренное движение дождевой капли происходит под действием двух, противоположно направленных сил: силы тяжести и силы сопротивления, возникающей вследствие вязкости воздуха

$$m\bar{a} = \sum_{i=1}^{i=2} \bar{F}_i, \quad m a_y = mg - F_\tau. \quad (1)$$

2. Максимальной скорости капля достигнет в момент, когда сила тяжести станет равной силе сопротивления

$$\frac{4}{3} \pi r^3 \rho g = 6 \pi \eta v_{\max} r, \quad (2)$$

где $\rho = 10^3$ кг/м³ – плотность воды, g – ускорение свободного падения, η – коэффициент динамической вязкости воздуха, $v_{\max}$ – максимальная скорость дождевой капли.

3. Определим коэффициент динамической вязкости воздуха, воспользовавшись уравнением (1) примера № 47

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \langle v \rangle \langle \ell \rangle = \frac{1}{3} \frac{p \mu}{RT} \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} \langle \ell \rangle = \frac{1}{3} p \sqrt{\frac{8\mu}{\pi RT}} \frac{k_B T}{\sqrt{2\pi d_0^2 p}},$$

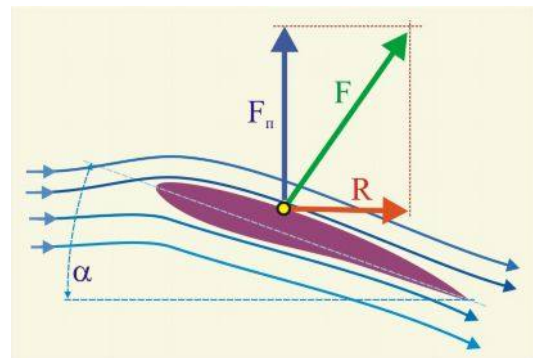
$$\eta = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8\mu T}{\pi R}} \frac{k_B}{\sqrt{2\pi d_0^2}} \cong \frac{\sqrt{3}}{3} \cdot \frac{1 \cdot 10^{-23}}{3,14 \cdot 9 \cdot 10^{-20}} \cong 2 \cdot 10^{-5} \text{ Па} \cdot \text{с} \quad (3)$$

4. Разрешим уравнение (2) относительно максимальной скорости с учётом значения коэффициента динамической вязкости

$$v_{\max} = \frac{2\rho g r^2}{9\eta} = \frac{2 \cdot 10^4 \cdot 2,25 \cdot 10^{-6}}{9 \cdot 2 \cdot 10^{-5}} \cong 222 \text{ м/с}. \quad (4)$$

5. Следует отметить, что полученная величина скорости предполагает ламинарное обтекание сферической капли, т.е. без вихреобразования. Ситуация значительно отличается от реальной, по сути, в данной задаче не учитывается зависимость коэффициента аэродинамического сопротивления капли от скорости, которая будет иметь степенной вид.

Пример № 50. В аэродинамической трубе продувается модель крыла самолёта со скоростью потока воздуха $v = 200 \text{ м/с}$. Пограничный слой у крыла, где наиболее сильно проявляются эффекты внутреннего трения, составляет $\Delta z = 0,02 \text{ м}$. Определить величину касательной силы F_τ действующую на единичную площадь крыла. Испытания проводятся при температуре $T = 300 \text{ К}$.



Решение

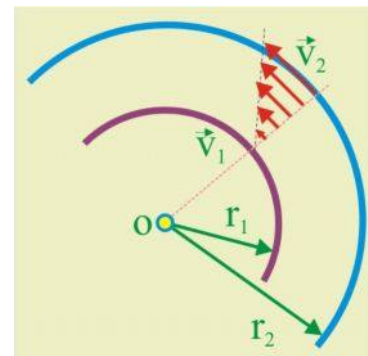
1. В соответствии с законом Ньютона на единицу площади будет приходиться величина касательной силы внутреннего трения

$$F_{\text{ст}} = \eta \frac{\Delta v}{\Delta z}. \quad (1)$$

2. Значение коэффициента динамической вязкости воздуха определён в предыдущей задаче уравнением (3), будем считать, что скорость внутри пограничного слоя меняется линейно, от нуля на поверхности до скорости обтекания на границе слоя, т.е. $\Delta v = v$,

$$F_{\text{ст}} = 2 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{200}{0,02} \cong 0,2 \text{ Н/м}^2. \quad (2)$$

Пример № 51. Пространство между двумя коаксиальными цилиндрами заполнено кислородом при нормальном давлении p_0 и температуре $T = 300 \text{ К}$. Радиусы цилиндров соответственно равны $r_1 = 0,1 \text{ м}$ и $r_2 = 0,105 \text{ м}$. Внешний цилиндр вращается с постоянной угловой скоростью $\omega = 95 \text{ рад/с}$. Какой момент нужно приложить к внутреннему цилиндру, чтобы он не вращался? Длина цилиндров равна $L = 0,4 \text{ м}$. Эффективный диаметр молекул кислорода принять равным $d_0 = 3 \cdot 10^{-10} \text{ м}$.



1. Молекулы кислорода, адсорбированные на поверхности вращающегося цилиндра, будут иметь скорость поверхности $v_2 = \omega r_2$. На поверхности внутреннего цилиндра скорость будет нулевой $v_1 = 0$.

2. Касательная сила, действующая на поверхность цилиндра, обусловлена внутренним трением и определяется законом Ньютона

$$F_{\tau} = \eta \frac{\Delta v}{\Delta z} s, \quad (1)$$

где $s = 2\pi r_1 L$ – площадь боковой поверхности внутреннего неподвижного цилиндра, $\Delta z = r_2 - r_1 = 0,005$ м – расстояние между поверхностями цилиндров, на котором происходит изменение скорости молекул по линейному закону.

3. Определим далее коэффициент динамической вязкости кислорода при заданных условиях

$$\eta = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8\mu T}{\pi R}} \frac{k_B}{\sqrt{2\pi d_0^2}} \cong \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8 \cdot 32 \cdot 10^{-3} \cdot 300}{3,14 \cdot 8,3}} \cdot \frac{1,4 \cdot 10^{-23}}{1,41 \cdot 3,14 \cdot 9 \cdot 10^{-20}} \cong 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ Па} \cdot \text{с}. \quad (2)$$

3. Подставим полученные значения величин в исходное уравнение касательной силы (1)

$$F_{\tau} = \eta \frac{\omega r_2}{r_2 - r_1} \cdot 2\pi r_1 L = 6,6 \cdot 10^{-5} \frac{95 \cdot 0,105}{0,005} 2 \cdot 3,14 \cdot 0,1 \cdot 0,4 = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ Н}. \quad (3)$$

4. Момент, действующий на внутренний цилиндр, определится как

$$M_0(F_{\tau}) = F_{\tau} r_1 = 3,3 \cdot 10^{-2} \cdot 0,1 = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{м}. \quad (4)$$

Пример № 52. Пространство между двумя коаксиальными цилиндрами радиусами $r_1 = 5$ см и $r_2 = 5,2$ см заполнено газом. Внешний цилиндр вращается с постоянной угловой скоростью $\omega = 38$ рад/с. Для сохранения неподвижности внутреннего цилиндра высотой $L = 0,2$ м к нему приложили касательную силу $F_{\tau} = 1,4 \cdot 10^{-3}$ Н. Определить, используя эти данные, величину коэффициента динамической вязкости η газа, заполняющего пространство между цилиндрами.

1. Коэффициент динамической вязкости выразим из закона Ньютона, определяющего силу внутреннего трения, используя уравнение (3) предыдущей задачи

$$F_{\tau} = \eta \frac{\omega r_2}{r_2 - r_1} \cdot 2\pi r_1 L, \quad (1)$$

$$\eta = \frac{F_{\tau} \cdot (r_2 - r_1)}{\omega r_2 2\pi r_1 L} \cong \frac{1,4 \cdot 10^{-3} \cdot 0,002}{38 \cdot 5,2 \cdot 10^{-2} \cdot 6,28 \cdot 0,05 \cdot 0,2} \cong 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ Па} \cdot \text{с}.$$

Пример № 53. Между двумя длинными коаксиальными цилиндрами радиуса r_1 и r_2 находится разреженный газ. Внутренний цилиндр вращается с постоянной угловой скоростью ω_1 . Оценить угловую скорость вращения внешнего цилиндра ω_2 .

1. Наружный цилиндр раскручивается посредством вращающего момента, обусловленного силами внутреннего трения, величина которых определяется законом Ньютона.

2. В стационарном состоянии цилиндры будут вращаться с постоянными угловыми скоростями ω_1 и ω_2 , что даёт основание считать, что приложенные к ним касательные силы одинаковы, т.е.

$$\eta \frac{\Delta v_1}{\Delta z} s_1 = \eta \frac{\Delta v_2}{\Delta z} s_2, \Rightarrow \Delta v_1 s_1 = \Delta v_2 s_2, \quad (1)$$

где s_1 и s_2 – площади поверхностей коаксиальных цилиндров.

3. В данном случае: $\Delta v_1 = v_1 = \omega_1 r_1$; $\omega_2 = v_2 = \omega_2 r_2$; $s_1 = \pi r_1 L$; $s_2 = \pi r_2 L$. Таким образом, уравнение (1) перепишется следующим образом

$$\omega_1 r_1 \cdot \pi r_1 L = \omega_2 r_2 \pi r_2 L, \Rightarrow \omega_1 r_1^2 = \omega_2 r_2^2, \Rightarrow \omega_2 = \omega_1 \left(\frac{r_1}{r_2} \right)^2. \quad (2)$$

Пример № 54. Вычислить теплопроводность λ гелия, находящегося при нормальных условиях.

1. Запишем уравнение коэффициента теплопроводности в виде

$$\lambda = \frac{1}{3} k_B n \langle v \rangle \langle \ell \rangle = \frac{1}{3} k_B n \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} \frac{1}{\sqrt{2} \pi d_0^2 n} \quad (1)$$

2. Примем следующие значения входящих в уравнение (1) величин: $d_0 = 2 \cdot 10^{-10}$ м; $\mu = 4 \cdot 10^{-3}$ кг/моль; $T = 273$ К.

3. Упростим уравнение (1) и подставим значения входящих в него величин

$$\lambda = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} \frac{k_B}{3\sqrt{2}d_0^2} \cong \sqrt{\frac{8 \cdot 8,3 \cdot 273}{3,14 \cdot 4 \cdot 10^{-3}}} \frac{1,4 \cdot 10^{-23}}{4,23 \cdot 4 \cdot 10^{-20}} \cong 0,1 \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}} \quad (2)$$

Пример № 55. В приближённой теории явлений переноса взаимосвязь между коэффициентами теплопроводности и динамической вязкости описывается соотношением $\lambda/\eta = c_V$, где c_V – удельная теплоёмкость газа при постоянном объёме. В более строгой теории соотношение представляется в виде $\lambda/\eta = Kc_V$, где $K = (9\gamma - 5)/4$ – постоянный безразмерный коэффициент, определяемый значением показателя адиабаты. Используя табличные данные коэффициента теплопроводности, найти значение K для: 1) аргона Ar, 2) водорода H_2 , 3) кислорода O_2 , 4) паров воды H_2O .

Решение

1. Примем для сравнения следующие значения коэффициентов теплопроводности для заданных веществ в газообразном состоянии

№	Вещество	Динамическая вязкость η , Па·с	Теплопроводность λ , мВт/(м·К)
1	Аргон (Ar)	$2,15 \cdot 10^{-5}$	16,2
2	Водород (H_2)	$8,66 \cdot 10^{-6}$	24,1
3	Кислород (O_2)	$2,44 \cdot 10^{-5}$	24,4
4	Пары воды (H_2O)	$8,32 \cdot 10^{-6}$	15,8

2. Определим значение коэффициента K и показателя адиабаты $\gamma = (i+2)/i$, где i – число степеней свободы молекулы

№	Вещество	Число степеней свободы i	Показатель адиабаты γ	Коэффициент K
1	Аргон (Ar)	3	1,67	2,51
2	Водород (H_2)	5	1,4	1,9
3	Кислород (O_2)	5	1,4	1,9
4	Пары воды (H_2O)	6	1,33	1,74

3. Вычислим удельные теплоёмкости газов при постоянном давлении, воспользовавшись уравнением $c_V = iR/2\mu$:

$$\begin{aligned} \text{аргона} - c_V &= \frac{3 \cdot 8,3}{2 \cdot 4 \cdot 10^{-2}} \cong 311,2 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}, \\ \text{водорода} - c_V &= \frac{5 \cdot 8,3}{2 \cdot 2 \cdot 10^{-3}} \cong 10375 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}, \end{aligned}$$

$$\text{кислорода} - c_v = \frac{5 \cdot 8,3}{2 \cdot 32 \cdot 10^{-3}} \cong 648,4 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}},$$

$$\text{паров воды} - c_v = \frac{6 \cdot 8,3}{2 \cdot 18 \cdot 10^{-3}} \cong 1383,3 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}.$$

4. Определим значение безразмерного коэффициента K для заданных веществ, воспользовавшись уравнением $\lambda/\eta = Kc_v$, откуда $K = \lambda/(\eta c_v)$:

$$\text{для аргона} - K = \frac{16,2 \cdot 10^{-3}}{2,15 \cdot 10^{-5} \cdot 103,75} \cong 2,3,$$

$$\text{для водорода} - K = \frac{24,1 \cdot 10^{-3}}{8,66 \cdot 10^{-6} \cdot 10375} \cong 1,9,$$

$$\text{для кислорода} - K = \frac{24,4 \cdot 10^{-3}}{19,8 \cdot 10^{-6} \cdot 650} \cong 1,88,$$

$$\text{для паров воды} - K = \frac{15,8 \cdot 10^{-3}}{8,32 \cdot 10^{-6} \cdot 1383} \cong 1,37.$$

Пример № 56. Коэффициент динамической вязкости воздуха, находящегося в нормальных условиях равен $\eta = 17,2 \cdot 10^{-6}$ Па·с. Определить коэффициент теплопроводности воздуха λ при тех же условиях.

1. Коэффициенты вязкости η и теплопроводности λ связаны соотношением

$$\frac{\lambda}{\eta} = Kc_v, \quad (1)$$

где $K = (9\gamma - 5)/4 = 1,74$ – постоянный безразмерный коэффициент, $\gamma = (i + 2)/i = 1,33$ – показатель адиабаты, $i = 6$ – число степеней свободы молекулы воздуха, $c_v = iR/2\mu = 830$ Дж/(кг·К)

2. Выразим из уравнения (1) коэффициент теплопроводности и определим его величину

$$\lambda = \eta Kc_v \cong 17,2 \cdot 10^{-6} \cdot 1,74 \cdot 830 \cong 24,8 \cdot 10^{-2} \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}. \quad (2)$$

Пример № 57. Найти зависимость теплопроводности λ от температуры T при изобарном процессе. Зависимость изобразить графически.

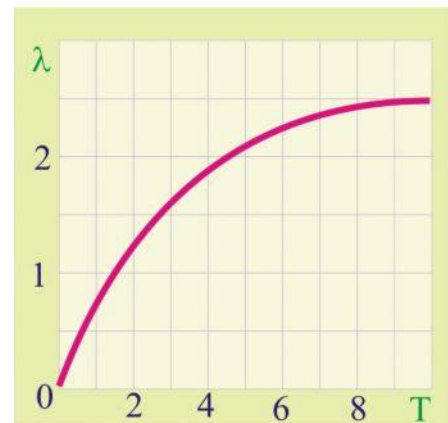
1. Запишем уравнение для коэффициента теплопроводности λ

$$\lambda = \frac{1}{3} k_B n \langle v \rangle \langle \ell \rangle = \frac{1}{3} k_B \frac{p}{k_B T} \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \times \quad (1)$$

$$\times \frac{k_B T}{\sqrt{2\pi d_0^2 p}} = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \frac{k_B}{\sqrt{2\pi d_0^2}} \quad (2)$$

$$\lambda \approx \sqrt{T}.$$

2. Коэффициент теплопроводности, таким образом, прямо пропорционален корню квадратному из абсолютной температуры, на рисунке приведена качественная зависимость.



Пример № 58. Найти зависимость теплопроводности λ от температуры T при изохорном процессе. Зависимость изобразить графически.

1. При изохорном процессе, $V = \text{const}$ концентрация молекул газа предполагается постоянной, поэтому уравнение коэффициента теплопроводности целесообразно следующим образом

$$\lambda = \frac{1}{3} k_B n \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} \frac{1}{\sqrt{2\pi d_0^2 n}} = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} \frac{k_B}{\sqrt{2\pi d_0^2}}. \quad (1)$$

2. При изохорном процессе коэффициент, так же как и в предыдущей задаче прямо пропорционален корню квадратному из абсолютной температуры. Качественная зависимость $\lambda = f(T)$ будет иметь такой же вид, как и в предыдущей задаче.

Пример № 59. Найти зависимость теплопроводности λ от давления p при изотермическом процессе.

1. Для анализа зависимости $\lambda = f(p)$ воспользуемся следующим уравнением

$$\lambda = \frac{1}{3} k_B n \langle v \rangle \langle \ell \rangle = \frac{1}{3} k_B \frac{p}{k_B T} \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} \frac{k_B T}{\sqrt{2\pi d_0^2 p}} = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} \frac{k_B}{\sqrt{2\pi d_0^2}}. \quad (1)$$

Как видно из приведенного уравнения, коэффициент теплопроводности при постоянстве температуры не зависит от давления.

Пример № 60. Найти зависимость теплопроводности λ от давления p при изохорном процессе. Зависимость изобразить графически.

1. При постоянном объёме концентрация молекул газа n и его плотность ρ постоянны, уравнение коэффициента теплопроводности в этом случае можно представить следующим образом

$$\lambda = \frac{1}{3} k_B n \langle v \rangle \langle \ell \rangle = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} \frac{k_B}{\sqrt{2\pi d_0^2}}, \quad (1)$$

преобразуем в последнем уравнении комбинацию величин RT посредством уравнения Клайперона-Менделеева

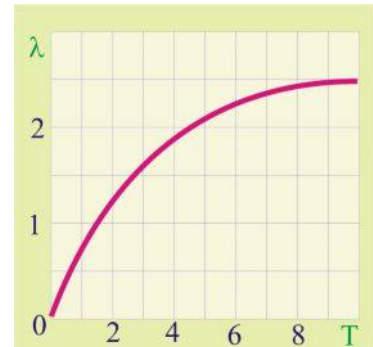
$$p = \frac{m}{V} \frac{RT}{\mu}, \Rightarrow RT = \frac{p\mu}{\rho}, \quad (2)$$

где ρ плотность газа.

2. Подставим значение RT в уравнение (1)

$$\lambda = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8p}{\rho \pi}} \frac{k_B}{\sqrt{2\pi d_0^2}}, \quad (3)$$

т.е. коэффициент теплопроводности при постоянном объёме пропорционален корню квадратному из величины давления $\lambda \approx \sqrt{p}$.



Пример № 61. Построить график зависимости коэффициента теплопроводности водорода λ от температуры в интервале температур $100 \leq T \leq 600$ K.

1. Запишем уравнение коэффициента теплопроводности в следующем виде

$$\lambda = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \frac{k_B T}{\sqrt{2\pi d_0^2 p}} c_v \rho =$$

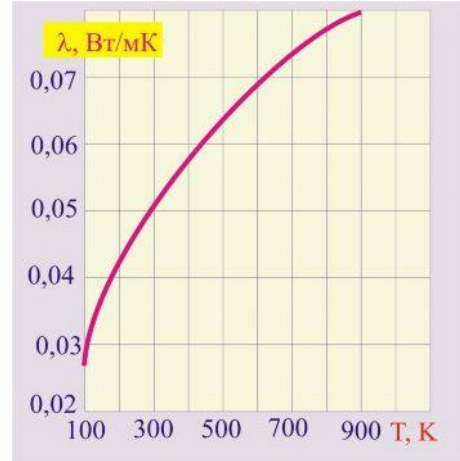
$$= \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \frac{k_B T}{\sqrt{2\pi d_0^2 p}} c_v \frac{\rho\mu}{RT}, \quad (1)$$

$$\lambda \cong \frac{2}{3} \frac{k_B c_v}{d_0^2} \sqrt{\frac{\mu T}{31 \cdot R}}. \quad (2)$$

2. Подставим табличные значения величин в уравнение (2): $\mu = 2 \cdot 10^{-3}$ кг/моль, $d_0 = 2,8 \cdot 10^{-10}$ м, $c_v = iR/(2\mu) = 10375$ Дж/кг·К

$$\lambda \cong 0,0028 \sqrt{T}. \quad (3)$$

3. Составим таблицу расчетных значений коэффициента теплопроводности водорода H_2 и построим график зависимости $\lambda = f(T)$.



T, K	100	300	500	700	900	1000
λ, Вт/м·К	0,028	0,048	0,06	0,074	0,084	0,088

Пример № 62. Углекислый газ CO_2 и азот N_2 находятся в одинаковых условиях. Определить отношение коэффициентов диффузии, коэффициентов динамической вязкости и коэффициентов теплопроводности, считая эффективные диаметры молекул одинаковыми.

1. Запишем уравнение для определения коэффициента диффузии

$$D = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \cdot \frac{k_B T}{\sqrt{2\pi d_0^2 p}}, \quad (1)$$

как видно, при прочих равных условиях, отношение коэффициентов диффузии углекислого газа и азота будет определяться молярными массами

$$\frac{D(CO_2)}{D(N_2)} = \sqrt{\frac{\mu(N_2)}{\mu(CO_2)}} \cong \sqrt{\frac{28 \cdot 10^{-3}}{44 \cdot 10^{-3}}} \cong 0,8. \quad (2)$$

2. Проанализируем далее уравнение коэффициента динамической вязкости

$$\eta = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8\mu T}{\pi R}} \frac{k_B}{\sqrt{2\pi d_0^2 p}}, \quad (3)$$

отношение коэффициентов динамической вязкости так же определяется молярными массами

$$\frac{\eta(CO_2)}{\eta(N_2)} = \sqrt{\frac{\mu(CO_2)}{\mu(N_2)}} \cong 1,25. \quad (4)$$

3. уравнение коэффициента теплопроводности можно представить следующим образом

$$\lambda = \frac{1}{3} c_v \rho \langle v \rangle \langle \ell \rangle = \frac{1}{3} \frac{iR}{2\mu} \frac{\rho\mu}{RT} \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \frac{k_B T}{\sqrt{2\pi d_0^2 p}}, \quad (5)$$

откуда очевидно, что

$$\frac{\lambda(CO_2)}{\lambda(N_2)} = \frac{i(CO_2)}{i(N_2)} \sqrt{\frac{\mu(N_2)}{\mu(CO_2)}} \cong \frac{6}{5} \cdot 0,8 \cong 0,96. \quad (6)$$

Пример № 63. Расстояние между внутренними зеркальными стенками термоса составляет $h = 5$ мм. До какой величины нужно довести давление во внутренней полости, чтобы теплопроводность воздуха начала уменьшаться?. Температура окружающей среды составляет 300 К, эффективный диаметр молекул воздуха принять равным $d_0 = 3 \cdot 10^{-10}$ м.

Решение

1. Термос представляет собой сосуд, теплоизолированный от внешней среды. Величина теплового потока через поверхность определяется законом Фурье

$$q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} s, \quad (1)$$

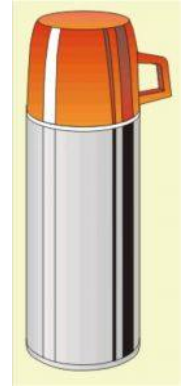
где $\partial T / \partial x$ – градиент температуры, s – площадь, расположенная перпендикулярно направлению теплового потока, λ – коэффициент теплопроводности прилегающей к стенке среды.

2. При прочих равных условиях величина теплового потока определяется коэффициентом теплопроводности и начнёт уменьшаться в том случае, когда средняя длина свободного пробега молекул станет равной расстоянию между стенками термоса, т.е. $h \cong \langle \ell \rangle$

$$h \cong \langle \ell \rangle = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d_0^2 p}. \quad (2)$$

3. Разрешим далее уравнение (2) относительно давления

$$p = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d_0^2 h} \cong \frac{1,4 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{4,2 \cdot 9 \cdot 10^{-20} \cdot 5 \cdot 10^{-3}} \cong 2,2 \text{ Па}. \quad (3)$$



4. Первое начало термодинамики

4.1. Принцип эквивалентности

Пытаясь сформулировать суть термодинамики, можно говорить о законах обмена энергией и углубляться в их смысл и содержание, а можно сказать попроще [7]: «Термодинамика – это совокупность знаний, которые следуют из первого и второго начал термодинамики». Первое начало термодинамики, кстати, было сформулировано до того, как учёные начали разбираться в лабиринтах молекулярно-кинетической теории, о молекулах не знали ничего или крайне мало, чтобы связывать наблюдаемые на практике процессы со строением вещества. Внутрь вещества не заглядывали, такой подход получил название феноменологического, т.е. наблюдали некий феномен, описывали его и тем были неслыханно рады, потому как новые феноменологические знания приносили практические дивиденды. Такой подход к формулировке первого начала был вполне оправдан, потому что формулируемый закон являлся продолжением закона сохранения механической энергии, к тому времени уже существовавший и не без успеха использовавшийся. Идея, по крайней мере, была той же – энергия за здорово живешь, не появляется и бесследно не исчезает.

При формулировке закона сохранения энергии в механике по началу от термодинамических эффектов как могли, открещивались. Рассматривали только преобразование одного вида механической энергии в другой, например кинетической в потенциальную или наоборот.

Взять к примеру издревле известные песочные часы в которых песчинки, обладая избыточной потенциальной энергией приходят в движение, трансформируя её в кинетическую энергию (рис. 4.1) вследствие чего в течение определённого времени заполняется нижний резервуар. Если бы во времена широкого распространения этого инструмента измерения времени удалось бы проследить за температурой песчинок, то обнаружилось бы, что во время перемещения в потоке они увеличивают свою температуру. Совершенно верно, потому что песчинки трутся друг о друга и об стенки колбы. Однако, измерять нужно было время, а не температуру песка. А кирпич, пущенный умелой рукой по горизонтальной доске, в конце концов, останавливается, потому что его кинетическая энергия изначально обречена обратиться в ноль. А куда же она девалась, эта самая $mv^2/2$? Когда сообразили, что она не может исчезать бесследно, да и опыт показывал, что если кирпич запустить с приличной скоростью, то даже на ощупь в конце его скольжения можно ощутить его нагрев.



Рис. 4.1. Преобразование энергии

С позиций молекулярно-кинетической теории процесс преобразования механической энергии в тепло объясняется тем, что молекулы движущегося тела вследствие совершения работы против сил трения приобретают дополнительные скорости, которыми затем и обмениваются с молекулами окружающего вещества.

Впервые идея сохранения энергии возникла в эпоху владения умами исследователей философия теплорода или флогистона, особого неуловимого вещества, ответственного за процессы обмена тепловой энергией. Сади Карно, французский военный инженер (1796 – 1832) впервые высказал идею сохранения теплорода. Механическая работа может производиться за счёт «падения» теплорода с высокого уровня на более низкий уровень. Температура в

теории Карно являлась своеобразным аналогом потенциальной энергии. Но тут возникала очередная теплородная трудность. Теплород не имел аналога кинетической энергии, поэтому напрямую механический закон сохранения энергии перелицевать в термодинамическое одеяние не представлялось возможным [9].

Следует отметить, что в XVIII в. среди физиков, да и не только отсутствовало устойчивое и обоснованное понятие энергии. Осмысленно это фундаментальное понятие появилось в арсенале исследователей только в XIX в., в этой связи совершенно неудивительно, что закон сохранения энергии применительно термодинамическим нуждам впервые сформулировал судовой врач Роберт Юлиус Майер (1814 – 1827), который в своём дневнике во время плавания на остров Ява описал наблюдения корабельного штурмана, утверждавшего, что во время шторма вода в океане нагревается. Второе наблюдение, изложенное там же, относится к цвету крови при кровопускании. Этот приём лечения, широко используемый в практике того времени, заключался во вскрытии вен и удалении из организма некоторого количества крови. Майер обратил внимание, что венозная кровь в условиях жаркого климата экваториальных зон отличается по цвету от крови, пускаемой в северных широтах. Уподобив человеческий организм тепловой машине, Майер предположил, что тепло, выделяемое в теле, является следствием окисления кислорода, который является своеобразным топливом для организма. Продукты сгорания в виде углекислого газа транспортируются кровью в лёгкие, где происходит её насыщение новой порцией кислорода – «топлива». Потемнение венозной крови характеризует степень «сгорания» кислорода. В условиях среды с более высокой температурой, по мнению Майера, энергии для поддержания рабочей температуры организма требуется меньше, поэтому кровь в экваториальных широтах более светлая. Самым главным в этой гипотезе было предположение о выделении тепла в организме за счёт энергии химической реакции.

Физики идею Майера пропустили мимо своих ушей, не след прислушиваться профессионалам к гипотезам простого, хоть и образованного, судового врача. Майер попытался в 1841 г. оформить свои идеи в виде статьи «О количественном и качественном определении силы» (под силой понималась на самом деле энергия). Как и следовало ожидать, научные измышления в области физики доктора медицины и практикующего врача были отфутболены без комментариев. Однако упорный доктор в 1845 г. опубликовал таки сочинение под названием «Органическое движение в его связи с обменом веществ», где помимо гипотез привёл результаты собственных экспериментов по определению механического эквивалента тепла. Коллеги Майера – биологи, те вообще ничего в его работах не поняли, потому как находились в длительном плену идеи «жизненной силы», т.е. витализма. Физики, биологи и даже близкие люди, совершенно не понимая идей учёного с самой большой буквы, решили, что он просто спятил и на целых 10 лет обеспечили ему общение с высокоинтеллектуальным обществом в психушке. Только за несколько лет до смерти Майер Юлиус Роберт получил признание. Оказалось, что его идеи о возможности превращения механической энергии в тепло не являются шизофреническим бредом, оснащённым маниакально депрессивным психозом, а представляют собой передовое слово в науке.

Пока Майер «сражался» с физическими профессионалами и парился в сумасшедшем доме, идея трансформации различных видов энергии в тепло пришла английскому физик



Рис. 4.2. Сади Карно



Рис. 4.3. Роберт Майер

Джеймсу Прескотту Джоулю (1818 – 1889), опубликовавшему в 1841 г. работу о выделении тепла в проводнике с током. Джоуль на основании своих оригинальных опытов установил, что выделение тепла при прохождении электрического тока по проводникам происходит за счёт работы, совершаемой в батарее при протекании химических реакций. Подобно Майеру английский естествоиспытатель определил механический эквивалент тепла.

Опыты Майера и Джоуля наконец-то убедили консервативно настроенных апологетов физики в том, что идея теплорода полностью себя выработала, что теория не уничтожения теплорода, его вечность, должна кануть в лета без права возврата на страницы учебников и научных публикаций.

Из патриархов физической науки первым, кто осознал всю значимость открытых Майером и Джоулем закономерностей превращения энергии был Герман Людвиг Фердинанд фон Гельмгольц (1821 – 1894), хотя в своё время своего соотечественника Майера он в упор не заметил. Пророков в своём отечестве не признавали и германцы. Однако только после благосклонности Гельмгольца закон сохранения энергии или первое начало термодинамики стали считать «главным законом природы».

Согласно принципу эквивалентности при совершении некоторой механической работы δA должно возникать совершенно определённое количество тепла ΔQ , другими словами между этими двумя видами энергии обязана существовать прямая пропорциональная зависимость [12]

$$\delta A = k_m \cdot \Delta Q, \quad (4.1)$$

где k_m – коэффициент пропорциональности, неизменный для всех процессов и зависящий только от системы выбранных единиц. Поскольку в системе СИ работа и количество тепла измеряются в Дж, то смысл этого коэффициента отпадает. Величина k_m получила в своё время название **механического эквивалента теплоты**.

Если бы между затрачиваемой работой и полученным количеством тепла не существовало бы такого простого соотношения, например механический эквивалент теплоты был бы различен в разных процессах, то это открыло бы широкие возможности для построения такой машины, которая бы постоянно совершала механическую работу, не получая никакой энергии извне. А возможно и наоборот, можно было бы создать аппарат, который бы поглощал механическую работу, не отдавая тепла в окружающее пространство, например трение без нагревания трущихся поверхностей. Бесплодные попытки опровержения соотношения (2.1) делались неоднократно на протяжении длительного времени. Особенно в этом преуспели энтузиасты создания PERPETUUM MOBILE первого рода, которые несмотря на упорство позитивных результатов не получили, что, собственно и является лишним подтверждением принципа эквивалентности.

Первое начало термодинамики, в этой связи, можно сформулировать как невозможность построения *perpetuum mobile*: энергия не может ни исчезнуть, ни возникнуть из ничего. **Энергия одного рода может быть только превращена в эквивалентное количество энергии другого рода.** Другими словами, принцип эквивалентности между теплотой и работой должен являться только частным случаем более общего закона сохранения энергии. На основании многочисленных экспериментов было установлено, что

$$k_m = 4,1868 \frac{\text{Дж}}{\text{кал}}, \quad (4.2)$$



Рис. 4.4. Джеймс Джоуль



4.5. Герман Гельмгольц

следует иметь в виду, что $1 \text{ Дж} = 0,239 \text{ кал}$, а $1 \text{ кал} = 4,1868 \text{ Дж}$.

Из большого числа экспериментов проведенных с целью количественного определения механического эквивалента теплоты особого внимания заслуживают измерения Джоуля. На рис. 2.6. приведена схема установки Джоуля, основу которой составлял калориметр, термоизолированный сосуд 1, заполненный водой. Внутри калориметра размещались несколько лопастных перемешивающих устройств 2 посредством которых рабочей жидкости передавалась механическая энергия.

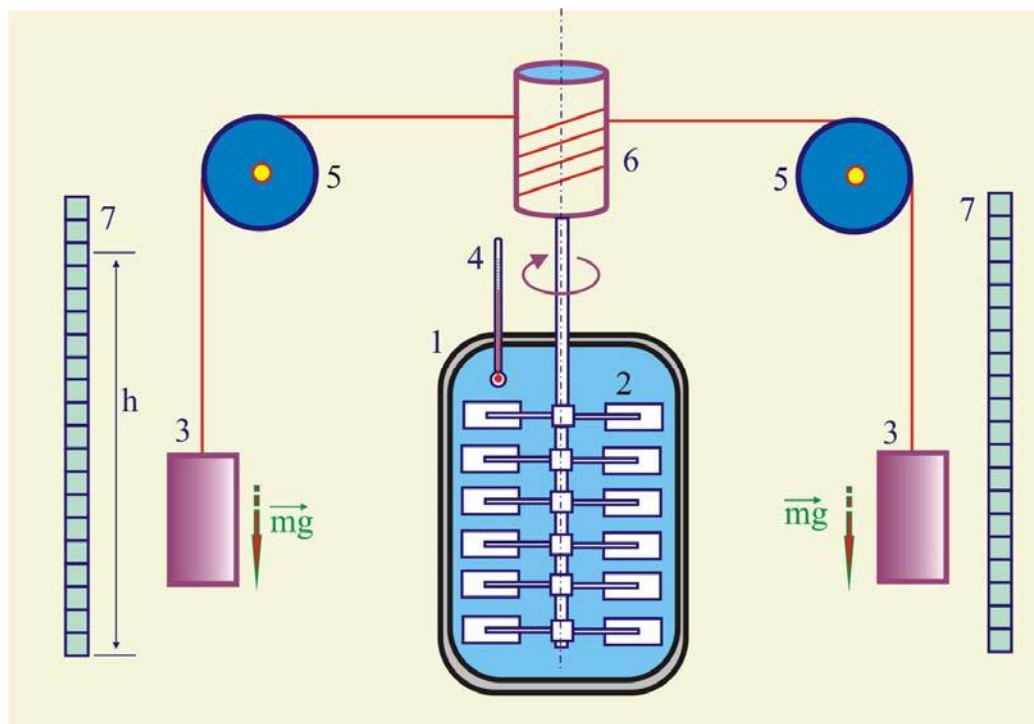


Рис. 4.6. Схема опыта Джоуля

В качестве источника энергии Джоулем использовалась потенциальная энергия грузов 3, которые с помощью специального устройства, состоящего из системы блоков 5, барабана 6 и нити, опускаясь под действием силы тяжести приводили во вращательное движение лопастную систему. Температура воды контролировалась термометром 4. Высота опускания грузов измерялась вертикальными линейками 7. При опускании грузов на h единиц длины величина совершаемой механической работы определится как

$$A = 2mgh. \quad (4.3)$$

Далее, измеряя разность температур воды Δt до начала опускания грузов и после того, можно вычислить количество тепла, переданного воде

$$Q = m_w c \Delta t, \quad (4.4)$$

где m_w – масса воды в калорифере, c – удельная теплоёмкость воды, Δt – разность температур. На основе принципа эквивалентности (4.1) уравнения (4.3) и (4.4) возможно приравнять

$$A = k_m Q, \quad 2mgh = k_m m_w c \Delta t, \quad (4.5)$$

откуда

$$k_m = \frac{2mgh}{m_w c \Delta t}. \quad (4.6)$$

Понятно, что высоких требований к чистоте эксперимента результатом которого стало уравнение (2.6), предъявлять нельзя. Формула во многом идеализирует ситуацию, предполагая, что только механический эквивалент тепла количественно определяет процесс ввода механической мощности посредством вращающихся лопастей. Основной причиной возникновения погрешностей являются потери. Система, по сути-то, механическая, с набором движущихся друг относительно друга элементов, между которыми непременно возникает её величество трение, которое уравнением (4.6) не учитывается. Кроме того, всякое нагретое

тело имеет свойство избавляться от «лишней» тепловой энергии испусканием электромагнитных волн в инфракрасном диапазоне.

Представляет, на наш взгляд, интерес эксперименты Гирна (рис. 4.7), результаты которых были опубликованы в 1853 г. В экспериментальной установке Грина так же как и у Джоуля использовалась потенциальная энергия стального молота. Каменный прямоугольный блок 1 массой $m \cong 1000$ кг подвешивался к потолку лаборатории. На блоке закреплялась стальная наковальня 2. Между наковальней и стальным молотом 4 массой $m/3$ устанавливался миниатюрный свинцовый цилиндр 3.

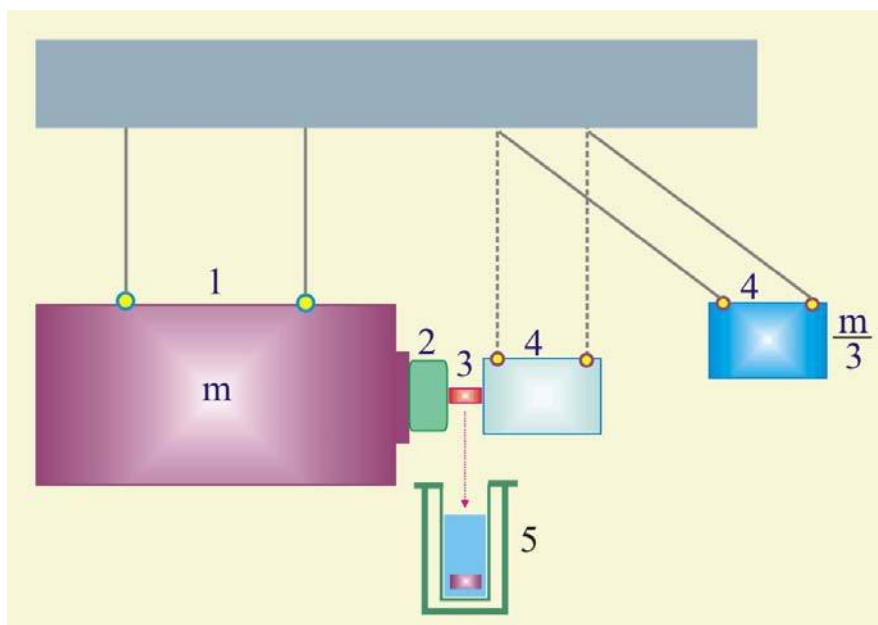


Рис. 4.7. Установка Гирна

Молот отводится из состояния равновесия так, что центр его тяжести поднимается на высоту h_1 ; падая молот ударяется о свинцовый цилиндр, деформирует и нагревает его, отскакивая на высоту h_2 , центр масс каменного блока при этом поднимается на незначительную высоту h_3 . Сплюснутый и нагретый свинцовый цилиндр после удара падает в калориметр 5. Далее методика измерения разности температуры воды в калориметре не отличалась от ранее описанной. Механическая работа, трансформирующаяся в тепло определяется при этом уравнением

$$A = k_m Q = \frac{m}{3} g(h_1 - h_2) - mgh_3. \quad (4.7)$$

4.2. Первое начало термодинамики

В каждый момент времени состояние тела определяется всем многообразием его свойств, причём, изменение одного из них, как правило приводит к изменению других. Построение дальнейшей термодинамической модели поведения вещества осуществим на примере всё того же идеального газа, для которого всё многообразие параметров состояния можно свести к трём, т.е.

$$f(p, V, T) = 0, \quad (4.8)$$

все остальные свойства, включая электрические, магнитные, оптические и др. будут далее полагаться неизменными. Геометрически уравнение состояния представляет собой некоторую поверхность (рис. 4.8), отнесённую к трём взаимно перпендикулярным осям координат $\{p, V, T\}$. Каждое состояние вещества на этой **термодинамической поверхности** отображается некоторой точкой, например *a*, которая называется **фигуративной точкой**. При изменения состояния точка перемещается по термодинамической поверхности, например в положение *b*, описывая кривую *ab*. Проекция этой кривой на плоскости позволяют получить соответствующие **изохоры** (p, T), (V, T) – **изобары** и (p, V) – **изотермы**.

Рассмотрим pV – диаграмму некоторого термодинамического процесса (рис. 4.9) вследствие которого объект переводится из начального состояния 1 в конечное состояние 2. состояние 1 в соответствии с уравнением (4.8) характеризуется набором из трёх параметров: давления p , объёма V и температуры T . Кроме того, рассматриваемая масса газа в этом состоянии будет обладать внутренней энергией U_1 .

Предположим далее, что газ получил возможность расширяться, совершая при этом работу. Почему при расширении газа будет совершаться механическая работа? Это можно показать, воспользовавшись традиционными представлениями о работе, заимствованными из классической механики. Рассмотрим цилиндр с термоизолированными стенками (адиабатная оболочка), заполненный идеальным газом и закрытый невесомым поршнем. Предположим, что первоначально давление в ограниченном объёме выше окружающего и равно p . Если поршень отпустить и допустить его перемещения без трения, то газ начнёт расширять-

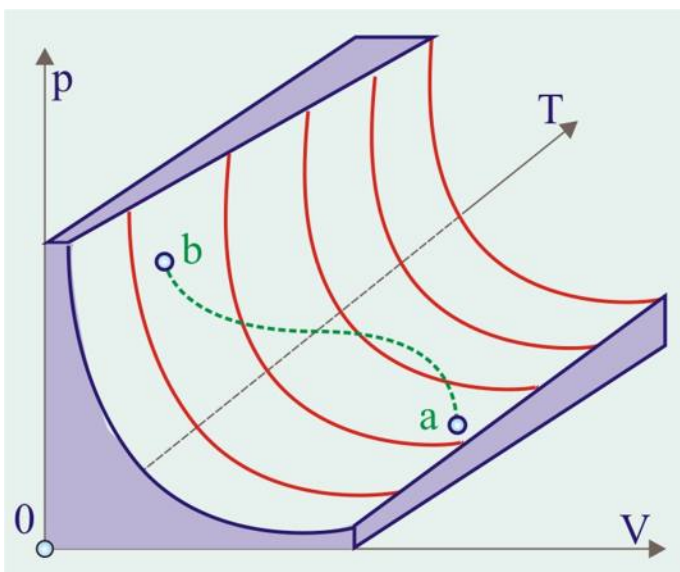


Рис.4.8. Термодинамическая поверхность идеального газа

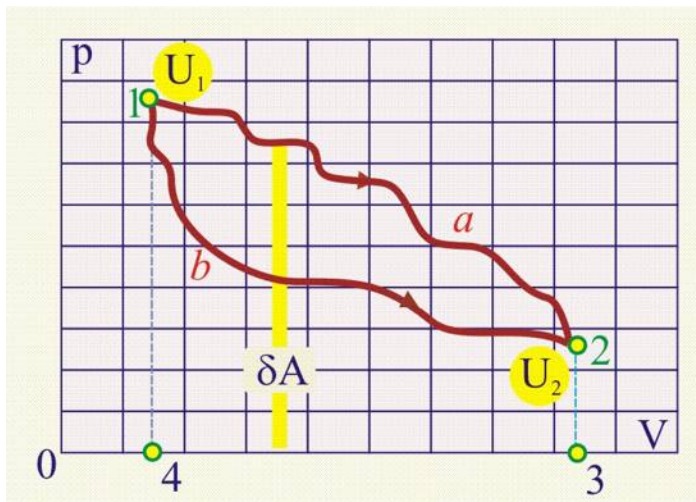


Рис. 4.9. pV – диаграмма газа

ся, причём на поверхность поршня будет действовать сила

$$F = pds.$$

Элементарная работа этой силы на перемещении поршня dx будет равна

$$\delta A = Fdx = p ds dx = p dV. \quad (4.9)$$

Возвращаясь к рис. 4.9, вычислим работу при переводе исследуемого объёма газа из начального положения 1 в конечное положение 2, для чего кривую $p = f(V)$ разобьём на большое число отрезков и на каждом из них применим уравнение (4.9). При суммировании элементарных работ, мы придём к следующему выражению

$$A_{1 \rightarrow 2} = \sum_{k=1}^{k=n} \delta A_k = \lim_{k \rightarrow \infty} \sum_{k=1}^{k=n} p dV_k = \int_{V_1}^{V_2} p dV. \quad (4.10)$$

При увеличении объёма газа от V_1 до V_2 совершается работа $A_{1 \rightarrow 2}$. Поскольку закон сохранения энергии никто не отменял и для энного случая, то совершение работы должно сопровождаться уменьшением внутренней энергии газа, больше энергии взяться неоткуда. На этом основании работу можно сопоставить с изменением внутренней энергии [1]

$$A_{1 \rightarrow 2} = -(U_2 - U_1) = U_1 - U_2. \quad (4.11)$$

Следует оговориться, что в принципе работа может совершаться не только за счёт уменьшения внутренней энергии газа. Если оболочку, ограничивающую рассматриваемый объём лишить теплоизоляционных свойств и нагревать, то работа расширения будет совершаться частично или полностью за счёт энергии внешнего источника. Ещё один вариант. Закрепим поршень (рис. 4.10) и подогреем газ от внешнего источника тепла. Объём в этом случае меняться не будет, следовательно работа не совершается. В этом случае вся энергия внешнего источника станет трансформироваться во внутреннюю энергию газа.

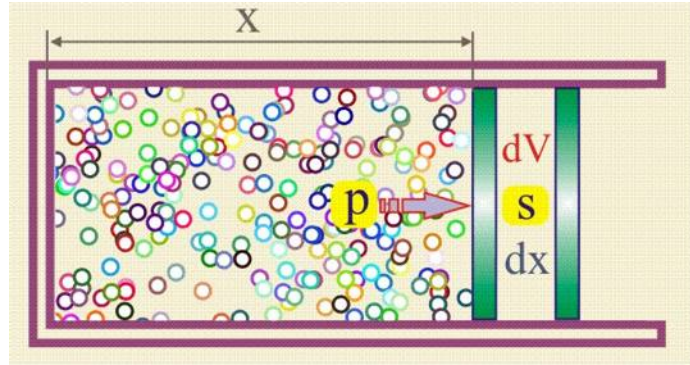


Рис. 4.10. Работа газа при расширении

На основании проведенных рассуждений закон сохранения энергии в его термодинамическом варианте можно математически выразить следующим уравнением

$$\delta Q = dU + k_m \delta A, \quad (4.12)$$

которое в системе СИ, где количество тепла Q , работа A , внутренняя энергия U измеряются в джоулях, уравнение первого начала термодинамики принимает вид

$$\delta Q = dU + \delta A. \quad (4.13)$$

При сообщении газу количества тепла δQ и совершении над ним внешними силами работы δA^* , возможно и такое, уравнение первого начала переписывается следующим образом

$$\delta Q + \delta A^* = dU. \quad (4.14)$$

Выражения (4.13) и (4.14) представляют собой дифференциальную форму записи второго начала термодинамики. Интегральная форма получается при совмещении уравнений (4.10) и (4.11)

$$Q = U_2 - U_1 + \int_{V_1}^{V_2} p dV. \quad (4.15)$$

К ситуации описываемой уравнением (4.14) можно прийти подогревая газ в цилиндре и одновременно сжимая его поршнем, движимым внешними силами чисто механического свойства. Другими словами, подводимая теплота и совершаемая над газом работа преобразуются во внутреннюю энергию, что подтверждает предположение о том, что внутренняя энергия однозначно определяется термодинамическим состоянием тела, в данном случае в газообразном состоянии.

Мечта всех энтузиастов *perpetuum mobile*, чтобы при одинаковом наборе макропараметров $\{p, V, T\}$ тело имело бы разные внутренние энергии. В этом случае на основании совершенно справедливого уравнения (4.11) можно было бы извлекать энергию в виде «шаровой» работы. Несмотря на многочисленные попытки создать желанную ситуацию не удалось, ибо законы природы неумолимы и управляются отнюдь не человеческими эмоциями.

Внутренняя энергия является однозначной функцией состояния вещества и представляется полным дифференциалом, что и продиктовало обозначение dU . А вот произведенная работа δA и соответствующее количество тепла δQ полными дифференциалами не являются. Полная работа $A_{1 \rightarrow 2}$ геометрически отображается площадью криволинейной трапеции 1-2-3-4 (рис. 4.9) и зависит от способа, которым осуществляется перевод системы из начального положения в конечное. При переводе системы по траектории a , которое протекает при более высоких значениях давления по сравнению с траекторией b , будет совершаться разная работа, а внутренняя энергия в начальной и конечной точке будет одинаковой.

Величины δA и δQ не являются полными дифференциалами, они называются функционалами и зависят от вида функции $p = f(V)$, описывающий переход из начального положения в конечное положение.

Первое начало термодинамики позволяет более точно определить понятие количества тепла. Количество тепла δQ есть количество внутренней энергии, переданной от одного тела другому без совершения работы первым телом над вторым. Из этого следует, что количество тепла понятие, проявляющееся только в каком либо конкретном процессе, т.е количество тепла является формой передачи энергии. Количество тепла нельзя рассматривать как некоторый самостоятельный вид энергии, содержащийся в веществе, точно так же как бессмысленно говорить о количестве, содержащейся в теле работы.

В подавляющем большинстве энергетическая сущность нашей теперешней цивилизации заключается в превращении тепла в работу. Все тепловые машины, включая двигатели внутреннего сгорания, то и делают, что внутреннюю энергию углеводородных топлив превращают в тепло, весьма не эффективно далее организуя трансформацию тепла в механическую работу.

С позиций молекулярно-кинетической теории тепловые машины должны «уметь» кинетическую энергию теплового хаотического движения молекул вещества превращать в полезную работу. Поскольку хаотическое тепловое движение молекул и атомов есть естественное состояние любого вещества, то энергии в окружающем нас пространстве должно быть не меряно, это действительно так. Однако в большинстве своём эта энергия абсолютно бесполезна по причине невозможности превращения её в работу. Эту энергию нельзя даже рассматривать в качестве гипотетических запасов, которые когда-либо, когда люди станут сильно умными, может быть использована для производства работы.

Возьмём кусок стали массой $m = 1$ кг и нагреем его на $\Delta T = 1000$ °K, при этом его внутренняя энергия изменится на величину

$$\Delta U \approx cm\Delta T \approx 460 \cdot 1 \cdot 10^3 \approx 4,6 \cdot 10^5 \text{ Дж},$$

где $c \approx 460$ Дж/(кг·K) – удельная теплоёмкость стали. Оценим далее, на какую высоту необходимо поднять не нагретый этот кусок стали над поверхностью земли, чтобы он приобрёл такую же величину потенциальной энергии

$$\Delta U = mgh, \quad h = \frac{\Delta U}{mg} = \frac{4,6 \cdot 10^5}{1 \cdot 10} \approx 4,6 \cdot 10^4 \text{ м}.$$

Но вот что замечательно, нагретый до столь высокой температуры типичный образец вещества, ни при каких обстоятельствах не отправится в полёт, а будет смирно лежать там, куда его поместили и растрчивать свою избыточную внутреннюю энергию окружающему пространству, переходя в состояние теплового равновесия. Стремление к равновесию является естественным направлением хода всех природных и технических процессов. Об этом более подробный разговор ещё впереди. Однако следует особо подчеркнуть, что пришедшие в состояние равновесия тела, покинуть это состояние без влияния извне не могут.

Проведенные рассуждения и оценки говорят о том, что имеющиеся вокруг нас фантастические запасы энергии не могут превратиться в механическое движение ни при каких об-

стоятельствах. Печально конечно, а может, если вдуматься и нет. Уж больно человечество неосторожно в своих играх с источниками энергии. Следуя далее Ландау, Китайгородскому [7] оценим энергетические изменения нашей планеты при понижении её средней температуры всего на $\Delta T = 1^{\circ}\text{K}$

$$\Delta U = c\Delta T \approx 920 \cdot 6 \cdot 10^{24} \cdot 1 \approx 5,52 \cdot 10^{27} \text{ Дж},$$

где $c \approx 920 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{K})$ – средняя удельная теплоёмкость Земли. Так вот, полученное значение изменения внутренней энергии нашей планеты практически в миллиард раз больше, чем величина энергии, вырабатываемой в течение года всеми электростанциями на Земле. Именно от таких оценок цепенеет буйная фантазия энтузиастов вечного движения. Как же, стоит только придумать устройство, использующее для производства работы только охлаждение среды, и человек снова счастлив и беззаботен на пару миллионов лет, а может быть и побольше. Но физическое существо мироздания к подобному стремлению повторно без особого напряжения переселиться в Эдем, относится более чем категорично.

4.3. Процессы изменения состояния

Пусть некое газообразное тело из состояния U_1 переведено по траектории U_1bU_2 переведено в состояние, характеризуемое внутренней энергией U_2 , а затем по траектории U_2aU_1 возвращено в исходное состояние (рис.4.11). Тело, таким образом, совершает круговой процесс или цикл. Естественно, что в конечном счёте в результате рассматриваемых превращений внутренняя энергия тела не изменится. Используя ранее получение уравнения, можно написать

$$dU = 0, \quad \delta Q = \delta A = p dV, \quad (4.16)$$

или в интегральной форме

$$U_2 - U_1 = 0, \quad Q = \int_{V_1}^{V_2} p dV. \quad (4.17)$$

При круговых процессах всё количество теплоты сообщаемое телу расходуется на совершение работы. Жаль, что они невозможны на практике, но это уже другой вопрос, который мы пока не станем затрагивать, рассматривая упрощённые модели процессов для того, чтобы разобраться в физической сущности, а потом уже введём ограничения. В физике такой способ вполне традиционен.

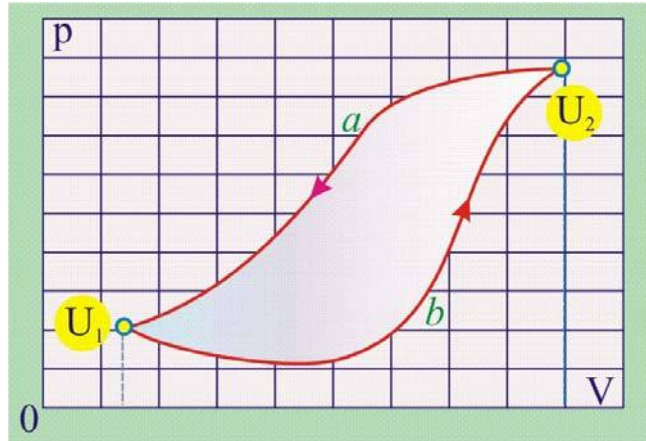


Рис. 4. 11. Процесс изменения состояния

Применим далее первое начало термодинамики к процессу в течение которого остаётся постоянным объём, т.е к **изохорному процессу**, когда $V = \text{const}$, $dV = 0$. Уравнения (4.13) и (4.15) для этого случая переписутся следующим образом

$$\delta Q_V = dU, \quad Q_V = U_2 - U_1. \quad (4.18)$$

Всё сообщаемое телу количество тепла расходуется на изменение его внутренней энергии. Нижний индекс в данном случае указывает параметр, сохраняющий своё значение неизменным.

Изобарный процесс предусматривает постоянство давления $p = \text{const}$. Второе начало в этом случае запишется так

$$Q_p = U_2 - U_1 + p \int_{V_1}^{V_2} dV = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1). \quad (4.19)$$

Перепишем последнее уравнение несколько в ином виде

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1). \quad (4.20)$$

Величина

$$H = U + pV, \quad (4.21)$$

называется **энтальпией** или **тепловой функцией**. Используя это понятие уравнение первого начала можно представить следующим образом

$$Q_p = H_2 - H_1. \quad (4.22)$$

Изотермический процесс, как известно протекает при постоянстве температуры, т.е. при $T = \text{const}$.

$$Q_T = U_2 - U_1 + \int_{V_1}^{V_2} p dV. \quad (4.23)$$

Интеграл в уравнении (4.23) содержит две переменные величины p и V , поэтому необходимо, воспользовавшись уравнением Клапейрона – Менделеева выразить давление через объём

$$pV = \frac{m}{\mu}RT, \quad p = \frac{\nu}{V}RT. \quad (4.24)$$

В этом случае

$$A_T = \nu RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (4.25)$$

Уравнение первого начала, таким образом, переписывается следующим образом

$$Q_T = U_2 - U_1 + \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (2.26)$$

Адиабатический процесс протекает в отсутствии теплового обмена с внешней средой, т.е. $\delta Q = 0$

$$dU + pdV = 0,$$

$$pdV = -dU, \quad (2.27)$$

$$U_1 - U_2 = \int_{V_1}^{V_2} pdV, \quad U_1 - U_2 = A_{1 \rightarrow 2}.$$

При адиабатическом процессе работа совершается исключительно за счёт изменения внутренней энергии рабочего тела. Несмотря на идеализацию, некоторые реальные процессы можно отнести к адиабатическим. Например при быстропротекающих процессах в короткие промежутки времени тепловой обмен с окружающей средой не успевает иметь места. Такая ситуация наблюдается, например при взрывах.

На рис.4.12 приведены графики изопроцессов (когда один из макропараметров сохраняется).

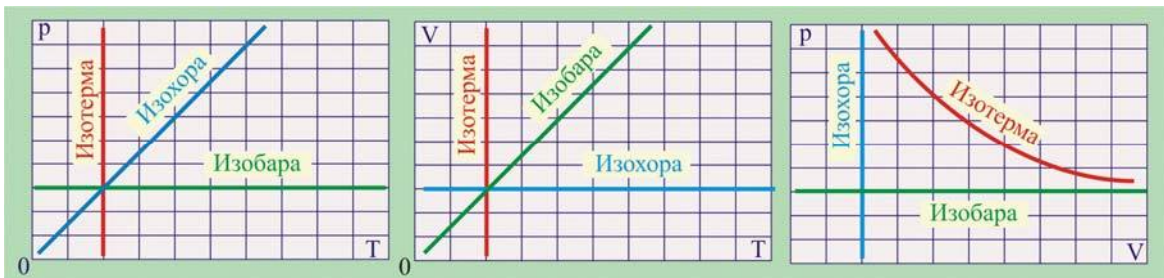


Рис. 4.12. Графическое представление изопроцессов

4.4. Термические коэффициенты

В заключении покажем некоторые математические свойства уравнения вида

$$dZ = Mdx + Ndy, \quad (4.28)$$

которое будет часто встречаться при дальнейшем рассмотрении термодинамических процессов, когда dZ является полным или неполным дифференциалом. Если dZ является полным дифференциалом, т.е. функцией двух независимых переменных x и y , то должно иметь место равенство частных производных [12]

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y. \quad (4.29)$$

В этом случае

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x dy, \quad (4.30)$$

нижние индексы показывают, что частные производные вычисляются при постоянстве соответствующих переменных.

Сравним далее уравнения (4.28) и (4.30)

$$Mdx + Ndy = \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x dy, \quad (4.31)$$

откуда

$$\left. \begin{aligned} M &= \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y, \\ N &= \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x. \end{aligned} \right\} \quad (4.32)$$

Подставим значения M и N из уравнения (4.32) в уравнение (4.29)

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial x \cdot \partial y} = \frac{\partial^2 Z}{\partial y \cdot \partial x}. \quad (4.33)$$

Пусть dZ для примера задано уравнением

$$dZ = (2y^2)dx + (4yx)dy,$$

в котором dZ является полным дифференциалом функции $Z = 2xy^2$. В соответствии с уравнением (4.29)

$$\left[\frac{\partial(2y^2)}{\partial y}\right]_x = \left[\frac{\partial(4yx)}{\partial x}\right]_y,$$

после дифференцирования которого получаем

$$4y = 4y.$$

А теперь посмотрим, что произойдёт, если dZ представляет собой просто бесконечно малое изменение величины Z и не является полным дифференциалом, т.е. не является исключительно функцией независимых переменных x и y . В этом случае

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x \neq \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y, \quad (4.34)$$

или

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y \neq 0. \quad (4.35)$$

Очевидно, что для этой ситуации уравнения (2.29) и (2.30) не будут удовлетворены. Путь

$$dZ = 2y^2 dx + 6xy,$$

в этом случае dZ не будет являться полным дифференциалом, т.к. отсутствует такая функция переменных x и y , которая бы при дифференцировании позволяла получить приведенное выше уравнение

$$\left[\frac{\partial(2y^2)}{\partial y} \right]_x \neq \left[\frac{\partial(6xy)}{\partial x} \right]_y.$$

Результатом дифференцирования являются, с одной стороны $4y$, а с другой – $6x$. Как отмечалось ранее, к таким функциям принадлежат количество тепла δQ и работа δA , которые и принято обозначать значком δ . Обе эти величины зависят не только от положения конечной и начальной точек процесса, но и от формы пути, по которому система переводится из одного состояния в другое, т.е. от характера протекания рассматриваемого процесса.

Приведенные на рис 2.12 графики изопроецессов позволяют прийти к заключению, что макропараметры $\{p, V, T\}$ обладают тем свойством, что каждый из них однозначно связан с остальными двумя макропараметрами, другими словами, $\{p, V, T\}$ являются функциями только координат. В этой связи $\{dp, dV, dT\}$ являются полными дифференциалами, поэтому в соответствии с уравнением (4.30) можно записать следующие соотношения

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT, \quad (4.36)$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT, \quad (4.37)$$

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV. \quad (4.38)$$

Если в уравнение (4.37) подставить значение dT из уравнения (4.38), то получим после преобразования

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = 0, \quad (4.39)$$

откуда

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = - \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T}. \quad (4.40)$$

Каждая из частных производных, входящих в уравнение (4.40) имеет вполне определённый физический смысл. Так, например,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \alpha V_0, \quad (4.41)$$

где α – коэффициент теплового расширения при постоянном давлении, V_0 – начальный объём. С другой стороны

$$- \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \beta V_0, \quad (4.42)$$

где β – коэффициент сжимаемости вещества при постоянной температуре. Правая часть уравнения (4.40) тоже не лишена физического смысла

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \gamma p_0, \quad (2.43)$$

где γ – термический коэффициент давления при постоянном объёме, p_0 – начальное давление. Термические коэффициенты $\{\alpha, \beta, \gamma\}$ представляют собой постоянные величины только для идеальных газов, для иных состояний вещества они являются функциями давления, объёма

ёма и температуры. Взаимосвязь между термическими коэффициентами устанавливается путём подстановки значений частных производных из уравнений (4.41), (4.42) и (4.43) в формулу (4.40)

$$\gamma p_0 = \frac{\alpha}{\beta}. \quad (4.44)$$

Для идеальных газов справедливы соотношения

$$\alpha = \gamma = \frac{1}{273,15}, \quad \beta = \frac{1}{p_0}. \quad (4.45)$$

4.5. Теплоёмкость

Повседневный опыт показывает, что при соприкосновении тела со средой, обладающей более высокой температурой оно нагревается, причём степень нагрева, при прочих равных условиях, зависит от физических свойств тела. Так, например, деревянной палкой можно достаточно долго ворошить горящий костёр, пока она не загорится, а вот алюминиевым прутом орудовать получится недолго, прут быстро нагреется и начнёт жечь руки. Из этого примера видно, что как и следовало ожидать, особенности молекулярного строения тел определяют динамику термодинамических процессов. Одной из важных термодинамических характеристик вещества является отношение подводимого количества тепла и соответствующего изменения температуры.

Теплоёмкостью тела C называется физическая величина, определяемая в виде отношения сообщённого телу количества теплоты δQ к вызванному изменению температуры dT [1]

$$C = \frac{\delta Q}{dT}, \left[\frac{\text{Дж}}{\text{К}} \right]. \quad (4.46)$$

Для удобства использования понятия теплоёмкости в практических расчётах ввели ещё две производные величины. Молярной теплоёмкостью называется теплоёмкость одного моля вещества, которая определяет на сколько градусов, например по Кельвину, нагреется один моль вещества при сообщении ему количества теплоты $\delta Q = 1$ Дж

$$C_\mu = \frac{\delta Q}{dT \cdot \nu}, \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right]. \quad (4.47)$$

Удельная теплоёмкость характеризует процесс нагревания или охлаждения единицы массы вещества, чаще всего 1 кг, но это совсем не обязательно, могут быть граммы или тонны

$$c = \frac{\delta Q}{dT \cdot m}, \left[\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \right]. \quad (4.48)$$

Для выяснения подробностей рассмотрим процесс нагревания идеального газа. Запишем уравнение первого начала термодинамики с учётом уравнения (2.46), из которого выразим количество тепла

$$CdT = \delta Q = dU + pdV.$$

(4.49)

При постоянстве объёма $V = \text{const}$, $dV = 0$, поэтому

$$C_V dT = dU, \quad (2.50)$$

где C_V – теплоемкость газа при постоянном объёме. Предположим далее, что для идеального газа теплоёмкость не является функцией температуры, что близко к истине. Проинтегрируем уравнение (4.50)

$$U = \int_0^T C_V dT. \quad (4.51)$$

Уравнение (4.51) является математическим выражением закона Джоуля, который утверждает, что внутренняя энергия идеального газа зависит только от его абсолютной температуры. Молекулы идеального газа, как известно, обладают теми степенями поступательного движения. Кинетическая энергия молекулы тоже определяется температурой

$$\langle \varepsilon_0 \rangle = \frac{3}{2} k_B T. \quad (4.52)$$

Суммарная энергия теплового движения всех молекул в соответствии с развиваемой нами моделью должна быть равна внутренней энергии

$$E = \frac{3}{2} k_B T N = U, \quad (4.53)$$

где N – число молекул.

Проинтегрируем далее уравнение (4.49) при условии постоянства давления $p = \text{const}$

$$C_p = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU}{dT} + p \frac{dV}{dT}, \quad (4.54)$$

Для реальных газов, молекулы которых расположены друг к другу ближе, чем у идеальных газов, теплоёмкость определяется не только абсолютной температурой, но и объёмом, поэтому

$$C_p = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V + \left(\frac{dU}{dV} \right)_T \frac{dV}{dT} + p \frac{dV}{dT},$$

или

$$C_p = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V + \left[\left(\frac{dU}{dV} \right)_T + p \right] \frac{dV}{dT}. \quad (4.55)$$

Для идеального газа $dV/dT = 0$, т.е. уравнение (4.55) переходит в уравнение (4.50)

$$C_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V. \quad (2.56)$$

При постоянном давлении в уравнении (2.55) $dU/dV = 0$, поэтому

$$C_p = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V + p \left(\frac{dV}{dT} \right)_p = C_V + B. \quad (4.57)$$

Напомним, что для идеального газа справедливо уравнение Клапейрона

$$p dV = B dT,$$

которое можно переписать в виде уравнения Майера

$$p \left(\frac{dV}{dT} \right)_p = B. \quad (4.58)$$

Из полученных уравнений очевидно, что теплоёмкость газа при постоянном давлении больше, чем при постоянном объёме. Дело в том, что при постоянстве давления должен изменяться объём газа, что сопровождается работой против внешних сил, отсюда и неравенство $C_p > C_V$.

Для одного моля идеального газа уравнение состояния, как известно, записывается в виде

$$p V_\mu = RT, \Rightarrow V_\mu = \frac{RT}{p}, \Rightarrow \left(\frac{dV_\mu}{dT} \right)_p = \frac{R}{p}, \quad (4.59)$$

где V_μ – объём одного моля газа, R – универсальная газовая постоянная. Совмещая уравнения (4.59) и (4.57), получим для одного моля идеального газа

$$C_p = C_V + R. \quad (4.60)$$

Отношение теплоёмкостей

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{C_V + R}{C_V} = 1 + \frac{R}{C_V}, \quad (4.61)$$

является индивидуальным для каждого газа и зависит от кинетической энергии отдельных молекул. Величину γ называют коэффициентом Пуассона. Уравнение (4.61) можно записать в виде, более удобном для практического использования

$$C_V = \frac{RT}{\gamma - 1}. \quad (4.62)$$

4.6. Теплоёмкость в классической физике

Авторами теплоёмкости газов, которую часто называют классической теорией теплоёмкости являются Людвиг Больцман и Джеймс Клерк Максвелл. Основная идея этой теории заключается в предположении, что энергия молекул равномерно распределена между степенями её свободы. Напомним, что с позиций классической механики именно число степеней точки или системы точек определяет количество уравнений, описывающих движение. Материальная точка, на которую не наложены связи, обладает тремя степенями свободы, т.е. она может двигаться поступательно вдоль трёх координатных осей. Положение такой точки однозначно определяется набором трёх чисел – её координат. Для описания движения достаточно трёх уравнений. Свободное твёрдое тело имеет шесть степеней свободы т.к. может двигаться поступательно в трёх взаимно перпендикулярных направлениях, и одновременно вращаться вокруг трёх взаимно перпендикулярных осей.

Число степеней молекулы зависит, прежде всего, от количества атомов входящих в её состав. Одноатомные молекулы имеют три степени свободы (рис. 4.13), потому что мы полагаем молекулы в образе материальной точки, обладающей массой, но лишённой геометрических размеров, т.е. – объёма, точка не может вращаться, только движется поступательно.

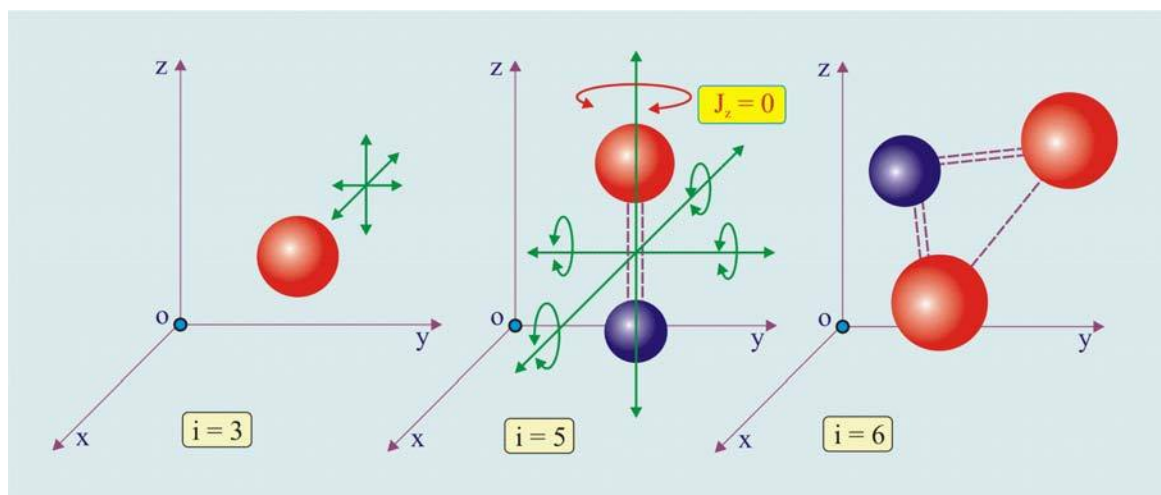


Рис. 4.13. Степени свободы молекул

Двухатомные молекулы, имеющие вид гантели, например, H_2 , O_2 , N_2 и т.п. в принципе имеют все шесть степеней свободы, но при дальнейшем энергетическом рассмотрении одну вращательную степень свободы не имеет смысла учитывать. И вот почему. Как известно из механики, если в движении тела присутствует вращательная составляющая, то кинетическая энергия этого тела складывается из двух величин: энергии поступательного движения и энергии вращения

$$K = \frac{mv^2}{2} + \frac{1}{2} J_C \omega^2, \quad (4.63)$$

где m – масса, v – скорость, J_C – момент инерции, ω – угловая скорость. Двухатомная молекула (рис. 4.13) при вращении вокруг оси oz имеет практически нулевую энергию, потому, что

$$J_C = mr^2 \rightarrow 0, \quad \text{т.к. } r \rightarrow 0. \quad (4.64)$$

В этой связи, для двухатомных молекул число степеней свободы принимается равным пяти. Молекулы, имеющие в своём составе три и более атома имеют, как и твёрдое тело

шесть степеней свободы, три поступательных и три вращательных. Классическая теория теплоёмкости предполагает, что суммарная энергия молекулы равномерно распределяется между степенями свободы.

Кинетическая энергия молекулы идеального газа описывается уравнением (4.52)

$$\langle \varepsilon_0 \rangle = \frac{mv^2}{2} = \frac{3}{2} k_B T. \quad (4.65)$$

Вращательная энергия при взаимодействии молекул друг с другом и с ограничивающими объём стенками не передаётся по причине специфики устройства и свойств атома в классических представлениях. В центре атома расположено ядро, масса которого не на много меньше массы всего атома, но радиус ядра атома в соответствии с планетарной моделью Резерфорда определяется уравнением

$$r_{\text{я}} \approx 1,4 \cdot 10^{-15} \sqrt[3]{A}, \quad (4.66)$$

где A – массовое число. Радиус атомов имеет значение порядка $r_A \cong 10^{-11}$ м, т.е. размер атома на четыре порядка больше размеров ядра, плотность же атомного ядра составляет приблизительно равна $\rho_{\text{я}} \cong 2 \cdot 10^{17}$ кг/м³. Как следствие таких особенностей, вращательная составляющая движения, возникающая при взаимодействиях ядру не передаётся. Лёгкая электронная оболочка не в счёт, поэтому для одноатомных молекул

$$\frac{1}{2} J_C \omega^2 \rightarrow 0. \quad (4.67)$$

Теорема Больцмана – Максвелла утверждает что энергия, определяемая уравнением (4.65) приходится на одну степень свободы молекулы любого газа, независимо от числа степеней свободы.

Таким образом для одноатомной молекулы идеального газа, имеющей три степени свободы $i = 3$, энергия определится как

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{i}{2} k_B T = \frac{3}{2} k_B T. \quad (4.68)$$

Энергия одного моля идеального газа составит

$$\langle \varepsilon_{\mu} \rangle = \frac{i}{2} k_B T N = \frac{3}{2} R T. \quad (4.69)$$

Молярная теплоёмкость при постоянном объёме для любого одноатомного идеального газа определится в соответствии с уравнением (2.53) следующим образом

$$C_{\mu V} = \frac{dE}{dT} = \frac{i}{2} R \cong 12,45 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}. \quad (4.70)$$

Молярную теплоёмкость одноатомного идеального газа определим, воспользовавшись уравнением (4.60)

$$C_{\mu p} = C_{\mu V} + R = 20,75 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}. \quad (4.71)$$

Для двухатомного газа теплоёмкости определяются как

$$C_{\mu V} = \frac{5}{2} R = 20,75 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}, \quad (4.72)$$

$$C_{\mu p} = \frac{5}{2} R + R = 29,05 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}. \quad (2.73)$$

Для удельных теплоёмкостей можно записать следующие уравнения

$$c_V = \frac{C_{\mu V}}{\mu} = \frac{iR}{2\mu}, \quad (4.74)$$

$$c_p = \frac{C_{\mu p}}{\mu} = \frac{iR}{2\mu} + R. \quad (4.75)$$

Число степеней свободы в многоатомных молекулах может быть больше шести, потому что к поступательным и вращательным степеням прибавляются колебательные степени свободы. Каждое колебательное движение прибавляет две степени свободы.

4.7. Границы применимости классической теории теплоёмкости

Экспериментальные исследования теплоёмкости газов показали, что развитая выше классическая теория теплоёмкости достаточно убедительна только для одноатомных газов, находящихся в состоянии близком к нормальному. Для многоатомных молекул теоретические результаты расчетов теплоёмкости разнятся с результатами опытных исследований. Одной из причин несоответствия классической теории теплоёмкости действительности являются колебания атомов в молекулах. Даже для одноатомных газов при высоких температурах начинает сказываться энергия неучтённых классикой колебательных движений. Каждому колебательному движению соответствуют две дополнительные степени свободы, потому что всякая материальная частица, какковыми считаются в классической теории атомы, обладает массой и скоростью. Для того чтобы колебания возникли необходимо, чтобы при смещении атома из положения равновесия (рис. 4.14) на него действовали две силы, сила $\vec{F}_1$ и возвращающая сила $\vec{F}_2$. Первая сила выводит атом из состояния равновесия, а вторая сила стремится вернуть его обратно. Таким образом при колебаниях атом обладает как кинетической энергией движения, так и потенциальной энергией взаимосвязи

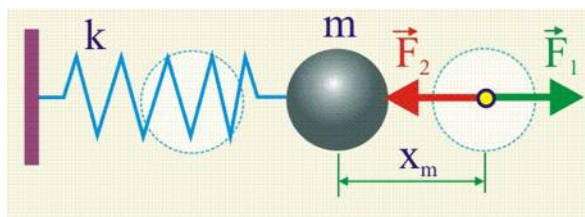


Рис. 4.14. Модель колебательной системы

$$K = \frac{m\dot{x}_m^2}{2}, \quad \Pi = \frac{kx_m^2}{2},$$

(4.76)

где k – коэффициент «жёсткости» атомов в молекуле, x_m – амплитудное значение смещения, $\dot{x}_m$ – амплитуда колебательной скорости.

В среде многоатомных газов, особенно при высоких температурах число степеней свободы возрастает, это становится заметным даже для двухатомных молекул [1]. При повышенных по сравнению с нормальной ($T_0 = 273,15$ °K) температурах опытные значения теплоёмкости становятся больше, чем предсказываемые классической теорией. Увеличение скоростей поступательного движения с ростом температуры приводит к возникновению колебаний при соударениях молекул. Отсюда и расхождения классической теории и эксперимента. На рис. 4.15 приведена качественная зависимость энергии молекулы от температуры, в соответствии с классическими представлениями о теплоёмкости. На этом же рисунке показана теоретическая зависимость молярной теплоёмкости при постоянном объёме от абсолютной температуры для одноатомной и двухатомной молекулы.

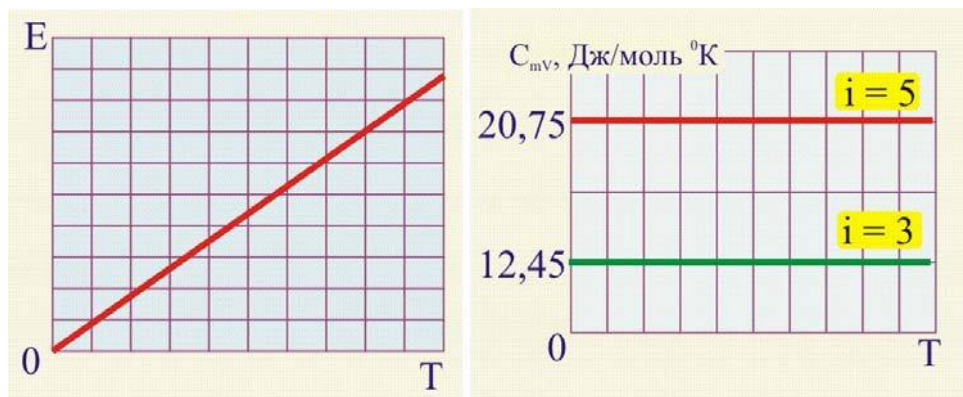


Рис. 4.15. Зависимость энергии молекулы и теплоёмкости от температуры

Приведенные для двухатомных молекул значения теплоёмкости наблюдаются в эксперименте только при умеренных температурах, при высоких температурах теплоёмкости принимают значения: $C_{\mu v} \cong 29$ Дж/моль·К, $C_{\mu p} \cong 38$ Дж/моль·К. При температурах порядка $T \cong 2200$ °К в среде двухатомных молекул водорода H_2 начинается процесс диссоциации. Кинетическая энергия молекул становится настолько значительной, что при соударениях они распадаются на атомы, образуя смесь, состоящую из одноатомных и двухатомных молекул, что приводит к уменьшению теплоёмкости. Когда температура водорода достигает величины $T \cong 5000$ °К около 95% молекул диссоциированы, поэтому теплоёмкость становится равной $C_{\mu v} \cong 12,45$ Дж/моль·К, т.е. как у одноатомных молекул (рис. 4.16).

У двухатомных газов N_2 , O_2 и прочих величина теплоёмкости так же растёт с увеличением температуры. Несоответствия величин теплоёмкости многоатомных газов при высоких температурах от предсказываемых классической теорией, свидетельствует, что предположение Максвелла – Больцмана о равномерном распределении энергии между степенями свободы молекул является справедливым только для идеальных газов, находящихся в областях незначительно отличающихся от нормальной температуры. Это обстоятельство является следствием того, что поведение молекул в экстремальных условиях не описывается классическими законами, а подчиняется законам квантовой механики.

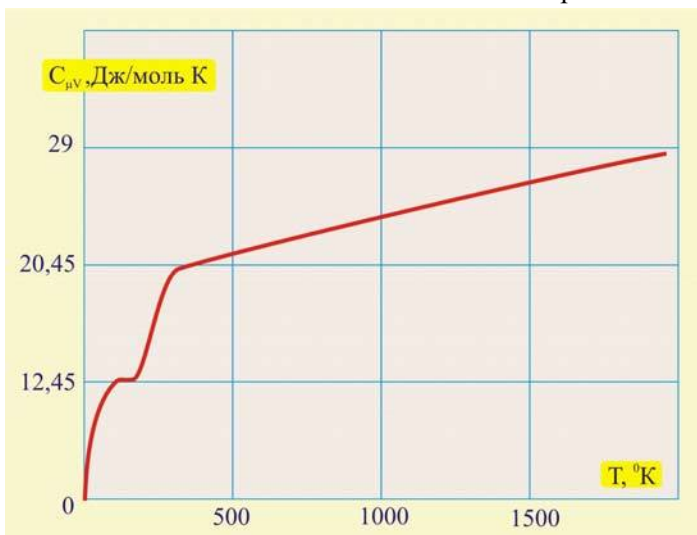


Рис. 4.16. Зависимость теплоёмкости водорода от температуры

4.8. Элементы квантовой теории теплоёмкости

Великие теории, делающие понимание нашего мира универсальным, к концу XIX века привели к разделению физики на два глобальных раздела, которые условно можно назвать как: физика материи и физика эфира, или точнее, физика излучения. Материя и излучение в прежние времена казались совершенно не связанными сущностями. Действительно, материя, может существовать, ничего не излучая, а излучение в виде электромагнитных волн может распространяться в среде, где и следы материи обнаружить сложно, например, в космическом вакууме. Но исследования, о которых речь пойдёт далее, привели к новой концепции: всё, что мы наблюдаем и даже само наблюдение являются не материей и не излучением, а совокупностью того и другого.

Задача взаимодействия материи и излучения была самой насущной в конце позапрошлого века. Было очевидно, что если даже предположить, что эти две категории существуют независимо друг от друга, то всё многообразие физических явлений происходит от их взаимодействия.

В сущности, для решения этой задачи, требовалось установить механизм, по которому материя способна излучать и поглощать энергию.

Электромагнитная теория Максвелла установила взаимосвязь между электрическими и магнитными полями с одной стороны, и зарядами и токами с другой стороны. Эти уравнения добротнo трудились при описании макроскопических экспериментов.

С появлением методов и средств спектроскопии, стало ясно, что излучение связано с протеканием процессов на микро уровне: на уровне молекул, атомов, и даже ядер. Уравнения Максвелла оказались непригодны для микро уровня, их необходимо было изменить, исходя из особенностей внутриатомных явлений.

Первым, кто задумался о корректировке электродинамики Максвелла, был великий нидерландский физик Гендрик Антон Лоренц (1853 – 1928), профессор Лейденского университета.

Лоренц выдвинул идею ввести в уравнения Максвелла дискретную структуру электричества. С одной стороны он принимал существование универсального диэлектрического и неподвижного эфира, а с другой стороны полагал, наличие вещества, состоящего из дискретной структуры электричества, т.е. электронов.

Если электрон движется с постоянной скоростью, то он, по Лоренцу, несёт с собой своё поле; а если движение ускоренное, то электрон излучает электромагнитные волны. Потеря энергии электроном в каждый момент времени пропорциональна квадрату его ускорения. Наложение всех микрополей в совокупности и даёт максвелловское поле, наблюдаемое в макро масштабе.

Исходя из таких предпосылок, Лоренц записал пять основных уравнений, из которых вытекали все остальные известные законы электромагнетизма. Электродинамика Лоренца была принята современниками, мягко говоря, без особых восторгов, несмотря на то, что явилась вершиной классической теории электромагнетизма.

Уравнения Лоренца были не инвариантны (неизменность с переходом от одной системы отсчёта к другой) при галилеевских преобразованиях, впрочем, как и уравнения Максвелла. В 1904 году Лоренц обнаружил, что его уравнения инвариантны при других преобразованиях, где время при переходе от системы к системе меняется. Напомним, что Галилей полагал для равномерно движущихся систем отсчёта время неизменным. По предложению Пуанкаре эти преобразования были названы лоренцевыми преобразования.

Теорию Лоренца вполне можно было привлечь для установления взаимосвязи излучения и материи, но физики конца прошлого века предпочли двигаться в традиционном направлении под знамёнами классической термодинамики.

В конце всё того же XIX века закончились два столетия борьбы корпускулярной и волновой теории света, как казалось, убедительной победой последней. Правда, имели место

два маленьких тёмных пятнышка – задача о тепловом излучении и обескураживающие результаты опыта Майкельсона. Казалось, что стоит разобраться с этими мелочами, и физика, в глобальном плане, будет представляться наукой законченной и ясной во всех отношениях. Но, как это часто случается в жизни, казавшиеся ранее мелочами, перерастает в нечто грандиозное. Вот и в физике, из одной «маленькой» трудности родилась квантовая физика, а из второй – теория относительности.

На рис. 4 17 приведены спектры распределения плотности мощности излучения абсолютно чёрного тела в зависимости от длины волны λ . Красная кривая соответствует экспериментальным данным, а пунктирная зелёная кривая построена на основании классической волновой теории излучения колеблющимися частицами. Странным, с классических позиций являлось наличие максимума излучения в определённом диапазоне частот.

Тело, которое отражает все падающие на него лучи, называется абсолютно белым телом, отражённый цвет полностью соответствует спектральному составу освещающего излучения.

Тело, полностью поглощающее всё падающее на него излучение, называется абсолютно чёрным телом. Тепловое излучение состоит из электромагнитных волн различных частот. Если процесс лучеиспускания характеризовать плотностью излучения, то полная плотность будет складываться из плотностей отдельных волн.

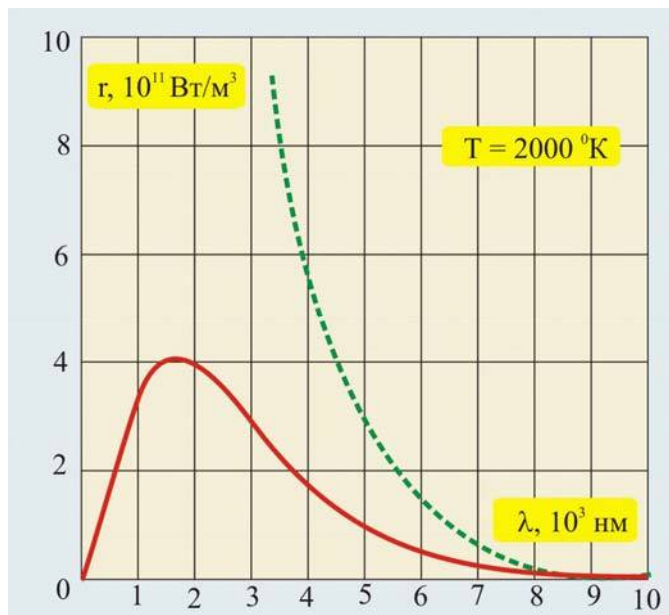


Рис. 4.17. Распределение плотности теплового излучения в спектре абсолютно черного тела

Приборы для исследования теплового излучения в конце прошлого века были на удивление просты. Исследованием спектра нагретых тел могли заниматься как профессиональные учёные в университетских лабораториях, так и пытливые любители в домашних условиях. Для постановки опыта была нужна модель абсолютно чёрного тела, призма, несколько обычных линз и пытливый глаз. Всё вместе представляло собой спектроскоп. Изучение излучения позволило прийти к следующим закономерностям:

1. Спектр излучения абсолютно черного тела является сплошным, т.е. в спектре представлен непрерывный ряд различных длин волн;
2. Распределение энергии в спектре излучения зависит от длины волны. С увеличением длины волны спектральная плотность энергетической светимости r увеличивается, достигает отчетливо выраженного максимума при некоторой длине волны $\lambda_{\max}$, а затем уменьшается;
3. С повышением температуры максимум излучения смещается в сторону более коротких волн.

Если нагревать твердое тело, то оно вначале краснеет, а с повышением температуры свечение тела становится все более белым. Это свидетельствует о том, что максимум интенсивности теплового излучения по мере повышения температуры тела смещается к фиолетовому концу спектра, т.е. к его коротковолновой части. Длина волны $\lambda_{\max}$ в спектре излучения абсолютно черного тела, на которую приходится максимум спектральной плотности энергетической светимости, определяется законом смещения Вина:

$$\lambda_{\max} = \frac{b}{T}, \quad (4.77)$$

где постоянная Вина $b = 2.9 \cdot 10^{-3}$ м·К.

Австрийский физик И. Стефан, анализирувавший экспериментальные данные, и Л. Больцман, исходящий из общих термодинамических соображений, установили зависимость энергетической светимости черного тела от температуры. Согласно закону Стефана - Больцмана.

$$R^* = \int_0^{\infty} r_{\omega} d\omega = \sigma T^4, \quad (4.78)$$

т.е. энергетическая светимость абсолютно черного тела пропорциональна четвертой степени его термодинамической температуры. Коэффициент пропорциональности в уравнении (2.78) называется постоянной Стефана – Больцмана $\sigma = 5.6 \cdot 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-4}$.

Первую попытку найти аналитический вид функции $r_{\lambda} = f(\lambda, T)$ был сделан московским исследователем Михельсоном В.А., но его аналитическое соотношение, удовлетворительно описывая эксперимент, не вполне соответствовало термодинамическим законам, в частности закону Стефана – Больцмана.

Вильгельм Вин, обобщая собственные данные по абсолютно чёрному телу, и развивая идеи Людвиг Больцмана, показал, что если удельная интенсивность излучения u_{λ} не будет пропорциональна пятой степени температуры, то второе начало термодинамики для излучения не выполняется. Математически это представлялось так:

$$u_{\lambda} = T^5 f(\lambda, T), \quad (4.79)$$

где u_{λ} – удельная интенсивность излучения в интервале длин волн от λ до $(\lambda + \Delta\lambda)$, $f(\lambda, T)$ – неизвестная функция. Сам Вин в 1896 г. предложил вид этой функции в виде экспоненциального множителя

$$u_{\lambda} = C_1 \lambda^{-5} e^{-\frac{C_2}{\lambda T}}, \quad (4.80)$$

здесь C_1 и C_2 константы, определяемые из эксперимента. Уравнение (2.80) было достаточно точным для области малых длин волн и низких температур, в области же больших длин волн и высоких температур оно вступало в резкое противоречие с экспериментом.

Следующая попытка определения пресловутой функции $f(\lambda, T)$ была предпринята Релем. Свою теорию этот патриарх волновой теории развивал на основе статистического принципа распределения энергии по колебательным степеням свободы. При равновесном состоянии, соответствующем температуре T , на каждую колебательную степень приходится одинаковая энергия, пропорциональная температуре. Электромагнитным волнам соответствуют два вида энергии – электрическая и магнитная. Каждому собственному колебанию соответствует энергия

$$\Delta E = 2 \cdot \frac{1}{2} kT = kT, \quad (4.81)$$

где $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$ – постоянная Больцмана. Число собственных колебаний, устанавливающихся внутри некоего объёма V , равно числу собственных колебаний, которые может совершать сплошная среда такого же объёма. Релей и Джинс посчитали число возможных частот, т.е. число пространственных стоячих электромагнитных волн. Напомним, что длина стоячей волны, например для стержня, определяется его длиной

$$L = (2m - 1) \frac{\lambda_{ст}}{2}, (m = 1, 2, 3, \dots). \quad (4.82)$$

Релей показал, что число возможных колебаний dn , находящихся в заданном интервале частот от ν до $\nu + d\nu$ равно

$$\frac{d\nu}{dn} \approx V \nu^2 d\nu. \quad (4.83)$$

Плотность энергии, приходящаяся на интервал частот, $d\nu$ определяется, при этом, как:

$$u_{\nu} d\nu = \frac{8\pi \nu^2}{c^3} k_B T d\nu; \quad (4.84)$$

Формула Релея приводит к абсурдному результату: интегральная плотность энергии оказывается равной

$$U = \int_0^{\infty} u_{\nu} d\nu = \frac{8\pi k_B T}{c^3} \int_0^{\infty} \nu^2 d\nu = \infty; \quad (4.85)$$

Полученный результат утверждает, между прочим, что равновесие между телом и излучением наступает только при бесконечно большой плотности излучения, хотя опытные данные говорили совершенно о другом.

Суть этой формулы не только принесла разочарование её создателям, но и стала прямой катастрофой классической физики. Никогда ещё ни одна формула, полученная на основе классических законов, не была в таком кричащем противоречии с экспериментом (рис. 4.17).



Рис. 2.18. Уильям Стрэт Рэлей

По классическим представлениям львиная доля тепловой энергии должна излучаться на высоких частотах, грозя всему окружающему «ультрафиолетовой катастрофой». Кроме того, получалось, что тело, нагретое до 15⁰С должно светиться так, что его можно видеть в темноте, интенсивность свечения должна быть всего в пять раз меньше, чем при температуре 1200⁰С. Ну и, наконец, обсуждаемая зависимость не ответила на вопрос: почему же холодное тело не излучает, но поглощает электромагнитные волны.

Классическая физика не сдавалась, Хаген, Рубенс, Друде, Лоренц перепробовали массу моделей, используя термодинамические законы и волновые теории, но непременно приходили к формуле Релея. Джеймс Джинс пытался улучшить теорию, применив методы классической статистической механики к стационарным волнам, которые могут существовать в полости, но снова нарисовалась формула Релея с уточнённым коэффициентом

$$U = \int_0^{\infty} u_{\nu} d\nu = \frac{2\pi k_B T}{c^3} \int_0^{\infty} \nu^2 d\nu = \infty; \quad (4.86)$$

Задача об излучении чёрного тела захватывала всё новых учёных, в 1889 г. к теоретическому изучению вопроса приступил Макс Планк, причём с менее глобальными целями. Он решил проанализировать все имеющиеся экспериментальные данные и обобщить их в виде эмпирической формулы, а уже потом, по возможности, придать ей теоретический смысл. Бесхитрость замысла ещё заключалась и в том, что Планк решил соединить закон Вина, хорошо описывающий длинноволновый диапазон и формулу Релея – Джинса, совпадающую с экспериментами в коротковолновом диапазоне.

В 1900 году Макс Планк опубликовал свою работу «О поправке к спектральному уравнению Вина», представленную Берлинской академией наук. В этой статье он показал, каким образом можно достичь желаемого результата и получить согласие с опытом во всём диапазоне длин волн.

Планк взглянул на задачу, прежде всего, с математических позиций: он заменил бесконечный интеграл в уравнении (4.86) дискретной суммой элементов, сгруппировав, их так, что их сумма была конечной всегда

$$u_{\nu} = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 \cdot \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}; \quad (4.87)$$

При таком подходе в формуле появилась новая константа h , которую Планк назвал квантом действия, после нескольких недель размышлений Планку представился весьма необычный физический смысл h

«...либо это фиктивная величина, и тогда весь вывод закона излучения был в принципе ложным и представлял собой всего лишь пустую игру в формулы, лишённую смысла, либо же вывод закона излучения опирается на некую физическую реальность, и тогда квант действия должен приобрести фундаментальное значение в физике и означает собой нечто совершенно новое и неслыханное, что должно произвести переворот в нашем физическом мышлении, основывавшемся со времён Лейбница и Ньютона, открывших дифференциальное исчисление, на гипотезе непрерывности всех причинных соотношений ».

Идея, надо сказать, по тем временам, была чрезвычайно необычной и не традиционной. Планк приписывал осцилляторам свойство излучать энергию только порциями квантами, т.е. в эфир испускаются порции энергии

$$\Delta E = h\nu; \quad (4.88)$$

где $h \approx 6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с, или $\hbar = h/2\pi \approx 1,05 \cdot 10^{-34}$ Дж·с, названная Планком квантом действия, а в последствии – постоянной Планка.

Описание явления излучения не было бы полным, без объяснения механизма распространения «элементов» или «квантов» энергии в пространстве. Возможны два варианта: либо кванты энергии при распространении сохраняют свою индивидуальность, оставаясь сконцентрированными в некоторой части пространства, либо каждый элемент может рассеиваться в пространстве всё больше и больше, по мере удаления от источника.

Первый вариант несовместим с классической оптикой, основанной на волновых представлениях о свете и тепле. Планк, не будучи революционером, по натуре, отверг идею о самостоятельном распространении квантов, так как она крушила фундамент волновой теории, созданный такими титанами, как Юнг, Максвелл, Герц. Им был выбран второй вариант, который спасал уравнения Максвелла и полагал, что излучение и поглощение происходит дискретно, а распространение по обычной волновой схеме.

Лишь в 1905 г. Альберт Эйнштейн предложил постулировать индивидуальность элементов энергии, а Планк в течение многих лет был с этим категорически не согласен, он был загипнотизирован электродинамикой Максвелла и никак не хотел, чтобы кванты нарушали эту стройную теорию.

Но такая позиция вызывала новые недоразумения. Если энергия распространяется как обычная волна и, как волна падает на твёрдое тело непрерывно, а поглощаться может только порциями, то возникает резонный вопрос, где и как накапливается и сохраняется энергия до поглощения очередной порции.

Под натиском сомнений и трудностей в 1911 году Планк отказывается и от механизма дискретного поглощения. В докладе Сольвеевскому конгрессу он писал:

«Перед лицом всех трудностей мне кажется, что необходимо отказаться от предложения, будто энергия осциллятора обязательно должна быть кратна элементу энергии $\varepsilon = h\nu$, и принять, что, наоборот, явление поглощения свободного излучения есть по существу непрерывный процесс. Стоя на этой позиции можно сохранить основную идею квантов, предположив лишь, что испускание теплового излучения осциллятором с частотой ν происходит дискретно, и излучаемая энергия может быть лишь целым кратным элементарной порции энергии $\varepsilon = h\nu$ ».

Из дискуссии по окончании доклада, в которой приняли участие Эйнштейн, Лоренц, Пуанкаре, Джинс, Ланжевэн, Вин, Бриллюэн, Нерст, Кюри, Камерлинг – Оннес и другие великие физики, выяснилось, что никто новыми откровениями Планка не удовлетворён. Наиболее корректно выступил Зоммерфельд: «Я думаю, что гипотезу квантов испускания, как начальную гипотезу квантов энергии, нужно рассматривать скорее как форму объяснения, а не как физическую реальность».

Выслушав критику, Планк пересмотрел свои взгляды, и пришёл к выводу, что пора отказываться от волновых иллюзий и прекращать реанимацию уравнений Максвелла. К этому времени уже многие учёные опередили самого автора в оценке правильности квантовой гипотезы. Полное признание квантовой теории в виде Нобелевской премии произошло только лишь в 1923 г.

Из формулы Планка достаточно просто получить закон Стефана - Больцмана и закон смещения Вина, при этом постоянная Планка h может быть выражена через постоянные Стефана – Больцмана δ и Вина b .

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15c^2 h^3}; \quad (4.89)$$

Возможно так же, задавшись значением постоянной Стефана - Больцмана, установленной экспериментально, найти постоянную Планка

$$h = \pi k \cdot \sqrt[3]{\frac{2\pi^2 k_B}{15c^2 \sigma}}; \quad (4.90)$$

Именно из уравнения (4.90) Планк впервые установил значение своей знаменитой константы. Уравнения, полученные Планком, в частности позволили объяснить закон смещения Вина. При температурах, близких к комнатной, максимум излучения приходится на инфракрасную область, не воспринимаемую человеческим глазом. При температурах около 1000 К излучение становится заметным в виде тёмно красного свечения. Только при температурах 5000 – 6000 °К максимум излучения совпадает с максимумом чувствительности нашего зрения. Кстати, температуре 5900К соответствует температура поверхности Солнца, логичное совпадение, не правда ли?

Разлагая излучение в спектр, и определяя длину волны, которой соответствует максимум энергии, можно определить температуру светящегося абсолютно чёрного тела или ему подобного по свойствам тела. Звёзды и Солнце очень близки по термодинамическим параметрам, в плане излучения, к абсолютно чёрным телам. Газовая оболочка звёзд, протяжённая по высоте, не может обладать большой отражательной способностью, поэтому поглощательная способность, близка к единице.

На основании теории предложенной Планком Эйнштейн предложил формулу для энергии осциллятора, т.е. средней энергии колеблющегося атома

$$\varepsilon = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}. \quad (4.91)$$

Таким образом, энергия колеблющегося атома зависит не только от температуры, но и от частоты излучаемых электромагнитных волн. На каждый атом приходится половина энергии, определяемой уравнением (2.91), причём одна часть соответствует кинетической энергии, а вторая – потенциальной. Чем выше частота колебаний, тем меньшая доля энергии приходится на колебательную степень свободы. При высоких температурах уравнение Планка совпадает с классической формулой энергии осциллятора

$$\langle E \rangle = k_B T. \quad (4.92)$$

В этом можно убедиться, разложив знаменатель в ряд

$$\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) = 1 + \frac{h\nu}{k_B T} + \frac{1}{2!}\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right)^2 + \dots. \quad (4.93)$$

При больших значениях температуры значение квадратичного члена разложения будет много меньше второго члена, другими словами,

$$\varepsilon = \frac{h\nu}{1 + \frac{h\nu}{k_B T} - 1} = k_B T. \quad (4.94)$$

Строго говоря, уравнение (4.94) утверждает неравноправность степеней свободы при колебательных движениях атомов, чем выше собственная частота колебаний атома, тем меньшей энергией он обладает, с классикой это несовместимо. Таким образом, среди имеющихся у атома степеней свободы есть, как бы, более «приоритетные». К «привилегированным» степеням свободы относятся поступательные перемещения для которых

$$\varepsilon = \frac{1}{2} k_B T,$$

Колебательные степени свободы имеют такую энергию только при высоких температурах. По квантовым представлениям при условии $h\nu \gg k_B T$, средняя энергия колебательной степени свободы существенно меньше классической величины $k_B T$.

Для двухатомной молекулы газа молярная теплоёмкость определяется энергией пяти классических степеней свободы и энергией квантовых степеней

$$U = \frac{5}{2}RT + N \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1}. \quad (4.95)$$

Молярную теплоёмкость при постоянном объёме можно определить следующим образом

$$C_{\mu V} = \frac{dU}{dT} = \frac{5}{2}R + R \left(\frac{h\nu}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1 \right]^2}. \quad (4.96)$$

Численное значение уравнения (4.69) зависит от соотношения энергии кванта $h\nu$ и произведения $k_B T$, в случае если $h\nu \ll k_B T$, то второе слагаемое уравнения (4.95) становится равным RT , следовательно

$$U = \frac{5}{2}RT + RT = \frac{7}{2}RT,$$

откуда

$$C_{\mu V} \frac{d\left(\frac{7}{2}RT\right)}{dT} = \frac{7}{2}R \cong 29 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}. \quad (4.97)$$

В случае $h\nu \gg k_B T$

$$N \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1} \Rightarrow 0,$$

поэтому $C_{\mu V} \approx 20,75 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$

4.9. Уравнение адиабаты идеального газа

Процесс изменения состояния газа, при котором не происходит теплообмена с внешней средой, называется адиабатическим. Для определения уравнения адиабаты воспользуемся первым началом термодинамики, которое запишем в следующем виде

$$\delta Q = d\left(\frac{m}{\mu} C_v T\right) + p dV, \quad (4.98)$$

где C_v – удельная теплоёмкость газа при постоянном объёме. Если теплообмена с внешней средой нет, то $\delta Q = 0$, т.е.

$$p dV = -\frac{m}{\mu} C_v dT. \quad (4.99)$$

Продифференцируем уравнение (4.99)

$$p dV + V dp = \frac{m}{\mu} R dT. \quad (4.100)$$

Умножим уравнение (4.99) на R/C_v

$$\frac{R}{C_v} p dV = \frac{mR}{C_v \mu} R dT,$$

и сложим результат с уравнение (2.100)

$$p dV + V dp + \frac{R}{C_v} p dV = \frac{m}{\mu} R dT - \frac{mR}{C_v \mu} R dT,$$

или

$$p dV \left(1 + \frac{R}{C_v}\right) + V dp = 0, \quad (4.101)$$

где $\left(1 + \frac{R}{C_v}\right) = \frac{C_p}{C_v} = \gamma$ – показатель адиабаты (коэффициент Пуассона), т.е.

$$\gamma p dV + V dp = 0. \quad (4.102)$$

Если величины C_p и C_v не зависят от температуры, такая ситуация имеет место для идеальных газов, то постоянен и коэффициент Пуассона, следовательно

$$p V^\gamma = \text{const}. \quad (4.103)$$

Уравнение (4.103) называется уравнением Пуассона. Уравнение адиабаты можно получить, переписав уравнение Пуассона в виде

$$p V V^{\gamma-1} = \text{const}. \quad (4.104)$$

Произведение pV , как известно, пропорционально температуре, поэтому

$$T V^{\gamma-1} = \text{const}, \quad (4.105)$$

это и есть уравнение адиабаты, ход которой сравнительно с изотермой приведен на рис. 4.19. Адиабатический закон поведения газа становится справедливым при достаточно быстрых изменениях при сохранении обратимости, как например, при распространении звуковых волн в воздухе.

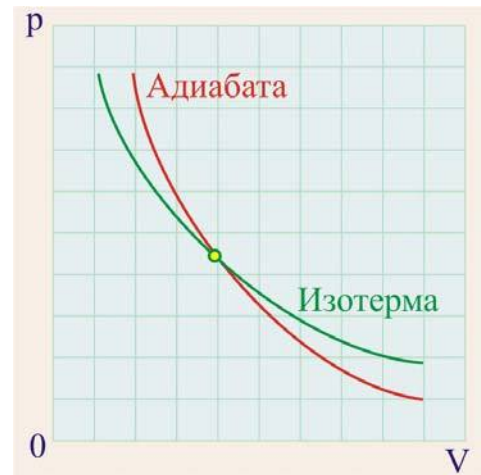


Рис. 4.19. Адиабата и изотерма

4.10. Примеры применения первого начала термодинамики

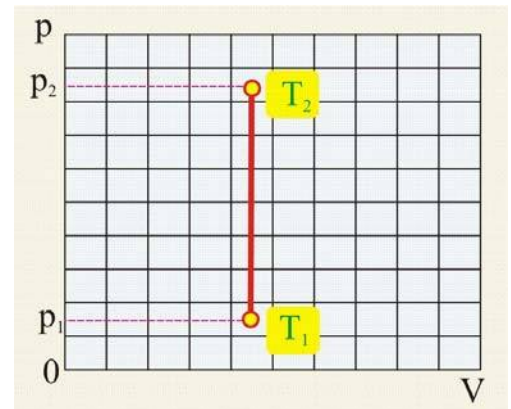
Пример № 1. Азот N_2 массой $m = 5$ кг нагретый на $\Delta T = 150$ К, сохранил неизменный объём V . Найти количество теплоты Q , сообщённое газу, изменение внутренней энергии ΔU и совершённую газом работу A .

1. Постоянство объёма при изохорном процессе предполагает равенство нулю работы, другими словами, всё подводимое или отводимое от системы тепло будет обуславливать только изменение внутренней энергии газа. Первое начало термодинамики

$$Q = \Delta U + A_{1 \rightarrow 2}, \quad (1)$$

в данном случае можно записать следующим образом

$$Q = \Delta U = \frac{m}{\mu} C_V \Delta T = \frac{m}{\mu} \frac{iR}{2} \Delta T \cong \frac{5}{28 \cdot 10^{-3}} \frac{5 \cdot 8,3}{2} \cdot 150 \cong 556 \text{ кДж}. \quad (2)$$



Пример № 2. Водород H_2 , занимающий объём $V_1 = 10$ м³ при давлении $p_1 = 0,1$ МПа нагрели изохорно до давления $p_2 = 0,3$ МПа. Определить сообщённую газу теплоту, совершённую работу и изменение внутренней энергии.

1. Определим начальную и конечную температуры процесса, воспользовавшись уравнением Клапейрона – Менделеева

$$p_1 V_1 = \frac{m}{\mu} R T_1, \Rightarrow T_1 = \frac{\mu p_1 V_1}{m R}, \quad T_2 = \frac{\mu p_2 V_1}{m R}. \quad (1)$$

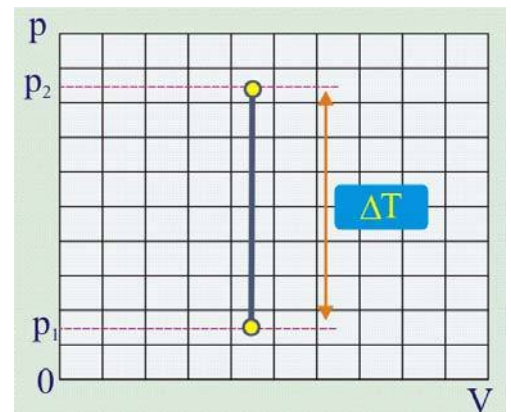
2. Разность температур, таким образом, представится соотношением

$$\Delta T = T_2 - T_1 = \frac{\mu V_1}{m R} (p_2 - p_1). \quad (2)$$

3. При неизменном объёме газа работа при переходе из состояния 1 в состояние 2 будет равна нулю, т.е. $A_{1 \rightarrow 2} = 0$, первое начало термодинамики в данном случае будет выглядеть так

$$Q = \Delta U = \frac{m}{\mu} C_V \Delta T = \frac{m}{\mu} \frac{iR}{2} \frac{\mu V_1}{m R} (p_2 - p_1) = \frac{i V_1}{2} (p_2 - p_1), \quad (3)$$

$$Q = \Delta U = \frac{5 \cdot 10}{2} \cdot 2 \cdot 10^5 = 5 \text{ МДж}. \quad (4)$$



Пример № 3. При изохорном нагревании кислорода объёмом $V = 5 \cdot 10^{-2}$ м³ его давление изменилось на $\Delta p = 0,5$ МПа. Определить количество теплоты, сообщённой газу.

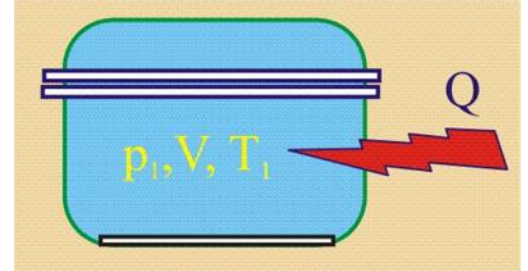
1. Изменение температуры, соответствующее заданному изменению давления определим из уравнения состояния газа

$$\Delta p V = \frac{m}{\mu} R \Delta T, \Rightarrow \Delta T = \frac{\mu \Delta p V}{m R}. \quad (1)$$

2. Как отмечалось ранее, работа изохорного процесса равна нулю. Подводимая к газу энергия внешних источников расходуется на изменение внутренней энергии

$$Q = \Delta U = \frac{m}{\mu} C_V \Delta T = \frac{m}{\mu} \frac{iR}{2} \frac{\mu \Delta p V}{mR} = \frac{i}{2} \Delta p V \cong 2,5 \cdot 5 \cdot 10^5 \cdot 5 \cdot 10^{-2} = 62,5 \text{ кДж}. \quad (2)$$

Пример № 4. Баллон вместимостью $V = 2 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3$ содержит водород при температуре $T_1 = 300 \text{ К}$ под давлением $p_1 = 0,4 \text{ МПа}$. Каковы станут температура T_2 и давление p_2 , если газу сообщить $Q = 6 \text{ кДж}$ теплоты?



1. Процесс изменения состояния газа происходит при $V = \text{const}$, т.е., справедливо следующее представление первого начала термодинамики

$$Q = \Delta U = \frac{m}{\mu} C_V \Delta T = \frac{m}{\mu} \frac{iR}{2} \frac{\mu V_1}{mR} (p_2 - p_1) = \frac{iV_1}{2} \Delta p. \quad (1)$$

2. Из уравнения (1) определим разность давлений Δp

$$\Delta p = \frac{2Q}{iV} \cong \frac{12 \cdot 10^3}{5 \cdot 2 \cdot 10^{-2}} \cong 1,2 \cdot 10^5 \text{ Па}. \quad (2)$$

3. Величина конечного давления определится как

$$\Delta p = p_2 - p_1, \Rightarrow p_2 = \Delta p + p_1 = 0,52 \text{ МПа}. \quad (3)$$

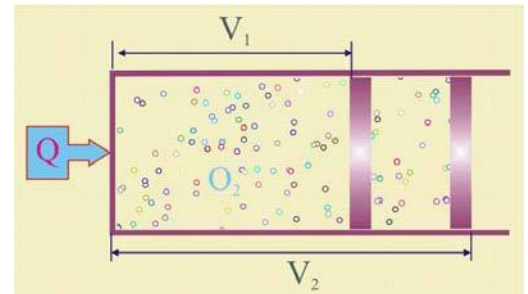
4. Уравнение начального состояния водорода позволяет определить его массу

$$p_1 V_1 = \frac{m}{\mu} R T_1, \Rightarrow m = \frac{p_1 V_1 \mu}{R T_1} \cong \frac{4 \cdot 10^5 \cdot 2 \cdot 10^{-2} \cdot 2 \cdot 10^{-3}}{8,3 \cdot 300} = 6,4 \cdot 10^{-3} \text{ кг}. \quad (4)$$

5. Из уравнения второго состояния водорода найдём разность температур

$$p_2 V_1 = \frac{m}{\mu} R T_2, \quad T_2 = \frac{\mu p_2 V_1}{m R} \cong \frac{2 \cdot 10^{-3} \cdot 5,2 \cdot 10^5 \cdot 2 \cdot 10^{-2}}{6,4 \cdot 10^{-3} \cdot 8,3} \cong 392 \text{ К}. \quad (5)$$

Пример № 5. Кислород при неизменном давлении $p = 80 \text{ кПа}$ подвергнут нагреву, при котором его объём увеличивается от $V_1 = 1 \text{ м}^3$ до $V_2 = 3 \text{ м}^3$. Определить изменение внутренней энергии газа ΔU , Работу расширения A и количество сообщённой газу теплоты Q .



1. Определим изменение температуры при протекании заданного изобарного процесса

$$p \Delta V = \frac{m}{\mu} R \Delta T, \Rightarrow \Delta T = \frac{p \Delta V \mu}{m R}. \quad (1)$$

2. Определим изменение внутренней энергии кислорода

$$\Delta U = \frac{m}{\mu} C_V \Delta T = \frac{m}{\mu} \frac{iR}{2} \frac{p \Delta V \mu}{m R} = \frac{i}{2} p \Delta V \cong \frac{5}{2} \cdot 8 \cdot 10^4 \cdot 2 = 0,4 \text{ МДж}. \quad (2)$$

3. Найдём, совершённую газом работу

$$A_{1 \rightarrow 2} = \frac{m}{\mu} R \Delta T = \frac{m}{\mu} R \frac{p \Delta V \mu}{m R} = p \Delta V \cong 8 \cdot 10^4 \cdot 2 = 160 \text{ кДж}. \quad (3)$$

4. Тепло, подводимое к газу в изобарном процессе, расходуется на совершение работы и изменение внутренней энергии. Первое начало термодинамики в этом случае записывается следующим образом

$$Q = \Delta U + A_{1 \rightarrow 2} = 560 \text{ кДж}. \quad (4)$$

Пример № 6. Азот, при постоянном давлении нагрели, сообщив ему $Q = 21$ кДж теплоты. Определить совершённую работу и изменение внутренней энергии газа.

1. Запишем первое начало термодинамики для изобарного процесса

$$Q = \Delta U + A_{1 \rightarrow 2} = \frac{m}{\mu} C_V \Delta T + \frac{m}{\mu} R \Delta T. \quad (1)$$

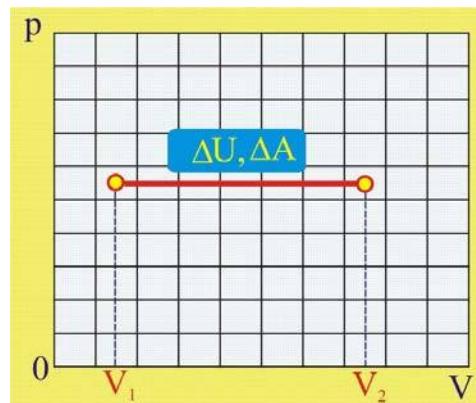
2. Найдём отношение величины изменения внутренней энергии к величине совершённой работе

$$\frac{\Delta U}{A_{1 \rightarrow 2}} = \frac{C_V}{R} = \frac{iR}{2R} = \frac{i}{2} = 2,5. \quad (2)$$

3. Обозначим через x величину работы, тогда первое начало термодинамики можно представить в виде уравнения

$$21 = x + 2,5x = 3,5x, \Rightarrow x \equiv A_{1 \rightarrow 2} = 6 \text{ кДж}.$$

4. Изменение внутренней энергии составит: ΔU , таким образом, составит 15 кДж.



Пример № 7. Кислород массой $m = 2$ кг занимает объём $V_1 = 1 \text{ м}^3$ и находится под давлением $p_1 = 0,2$ МПа. Газ нагревают, сначала при постоянном давлении до объёма $V_2 = 3 \text{ м}^3$, а затем при постоянном объёме до давления $p_3 = 0,5$ МПа. Определить изменение внутренней энергии ΔU , совершённую газом работу A_Σ и количество тепла, переданное газу.

1. Первая фаза процесса может быть рассмотрена как протекающая по изобарной схеме, что позволяет определить изменение внутренней энергии по уравнению

$$\Delta U_1 = \frac{m}{\mu} C_V \Delta T = \frac{i}{2} p_1 (V_2 - V_1) \cong \frac{5}{2} \cdot 2 \cdot 10^5 \cdot 2 \cong 1 \text{ МДж}. \quad (1)$$

2. Работа изобарного процесса определится уравнением

$$A_1 = \frac{m}{\mu} R \Delta T = \frac{m}{\mu} R \frac{p \Delta V \mu}{m R} = p_1 (V_2 - V_1) \cong 2 \cdot 10^5 \cdot 2 = 0,4 \text{ МДж}. \quad (2)$$

3. Количество тепла Q_1 , получаемое при изобарном расширении кислорода определится первым началом термодинамики

$$Q_1 = A_1 + \Delta U_1 = 1,4 \text{ МДж}. \quad (3)$$

4. Вторая фаза процесса протекает по изохорной схеме, т.е. работа при этом изменении состояния равна нулю $A_2 = 0$

$$Q_2 = \Delta U_2 = \frac{m}{\mu} \frac{iR}{2} \Delta T. \quad (4)$$

5. Разность температур определим, воспользовавшись уравнением Клапейрона Менделеева

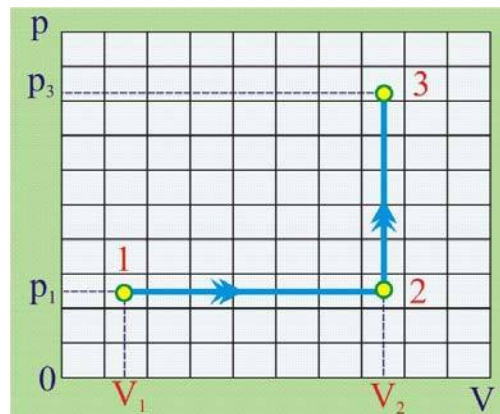
$$(p_3 - p_1) V_2 = \frac{m}{\mu} R \Delta T, \Rightarrow \Delta T = \frac{(p_3 - p_1) V_2 \mu}{m R}. \quad (5)$$

6. Подставим значение ΔT в уравнение (4)

$$Q_2 = \Delta U = \frac{m}{\mu} \frac{iR}{2} \frac{(p_3 - p_1) V_2 \mu}{m R} = \frac{i}{2} (p_3 - p_1) V_2 \cong \frac{5}{2} \cdot 3 \cdot 10^5 \cdot 3 \cong 2,25 \text{ МДж}. \quad (6)$$

7. Определим суммарные параметры при переводе O_2 из состояния 1 в состояние 3

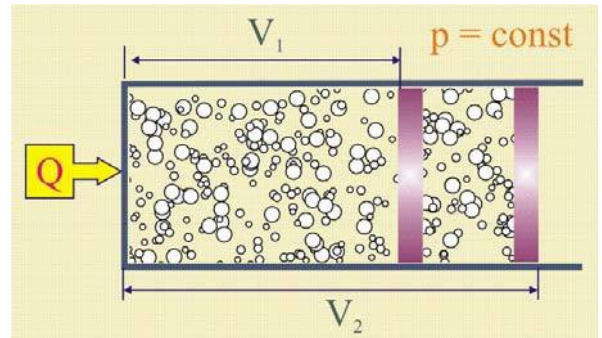
$$Q_\Sigma = Q_1 + Q_2 = 3,65 \text{ Дж}. \quad (7)$$



$$A_{\Sigma} = A_1 = 0,4 \text{ МДж} . \quad (8)$$

$$\Delta U_{\Sigma} = \Delta U_1 + Q_2 = 3,25 \text{ МДж} . \quad (9)$$

Пример № 8. Гелий массой $m = 1 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ нагрет на $\Delta T = 100 \text{ К}$ при постоянном давлении p . Определить количество теплоты Q , переданной газу, изменение его внутренней энергии ΔU и работу расширения $A_{1 \rightarrow 2}$.



1. Изменение внутренней энергии газа при изобарном процессе определяется уравнением

$$\Delta U = \frac{m}{\mu} C_V \Delta T = \frac{m}{\mu} \frac{iR}{2} \Delta T . \quad (1)$$

2. Молекула гелия состоит из одного атома, поэтому обладает тремя степенями свободы $i = 3$, молярная масса гелия – $\mu = 4 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$

$$\Delta U = \frac{1 \cdot 10^{-3}}{4 \cdot 10^{-3}} \frac{3 \cdot 8,3}{2} \cdot 100 \cong 311 \text{ Дж} . \quad (2)$$

3. Найдём работу расширения при изобарном процессе

$$A_{1 \rightarrow 2} = \frac{m}{\mu} R \Delta T = \frac{1 \cdot 10^{-3}}{4 \cdot 10^{-3}} 8,3 \cdot 100 \cong 207,5 \text{ Дж} . \quad (3)$$

4. Определим далее количество тепла, необходимого для изменения внутренней энергии гелия и совершения работы расширения

$$Q = \frac{m}{\mu} C_p \Delta T = \frac{m}{\mu} \frac{(i+2)R}{2} \Delta T \cong 0,25 \cdot 2,5 \cdot 8,3 \cdot 100 \cong 519 \text{ Дж} . \quad (4)$$

Такая же величина количества тепла получится при непосредственном применении первого начала термодинамики

$$Q = \Delta U + A_{1 \rightarrow 2} = 311 + 207,5 = 518,5 \text{ Дж} . \quad (5)$$

Пример № 9. Какая доля ξ_U количества тепла Q , подводимого к идеальному одноатомному газу расходуется на увеличение внутренней энергии ΔU , а какая доля количества тепла ξ_A – на совершение работы? Как изменится результат, если молекула газа будет двухатомной?

1. Чтобы определить величину ξ_U достаточно количество энергии расходуемой на изменение внутренней энергии газа ΔU отнести к величине подводимого к газу тепла Q . Другими словами, необходимо уравнение (1) поделить на уравнение (4) предыдущей задачи

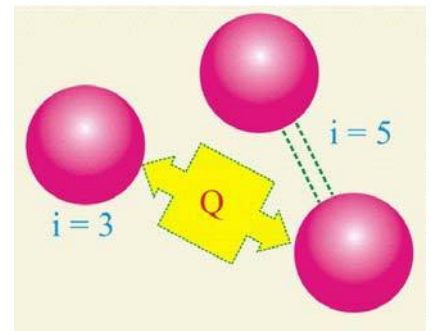
$$\xi_U = \frac{\Delta U}{Q} = \frac{i}{i+2} = \frac{3}{5} = 0,6 . \quad (1)$$

2. Доля энергии ξ_A , расходуемой на совершение работы определится очевидным соотношением

$$\xi_U + \xi_A = 1, \Rightarrow \xi_A = 1 - \xi_U = 0,4 . \quad (2)$$

3. Для двухатомной молекулы $i = 5$, поэтому

$$\xi_U = i/(i+2) \cong 0,71 \quad \xi_A = 1 - 0,71 \cong 0,29 . \quad (3)$$



Пример № 10. Пары воды расширяются при постоянном давлении. Определить работу расширения, если пару в этом процессе передано количество тепла $Q = 4 \text{ кДж}$.

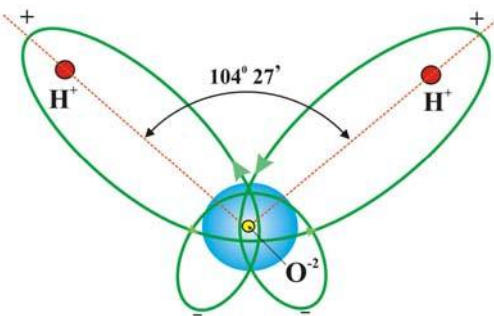
1. Пары воды H_2O представляют собой, в первом приближении, газ, молекулы которого состоят из трёх атомов, т.е. обладают шестью степенями свободы: три поступательных степени и три степени свободы вращения $i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} = 6$.

2. Для определения величины работы целесообразно воспользоваться уравнением (1) предыдущей задачи, т.е. определить долю энергии ξ_A , расходуемой на совершение работы

$$\xi_A = \frac{A_{1 \rightarrow 2}}{Q} = \frac{2}{i + 2} = 0,25. \quad (1)$$

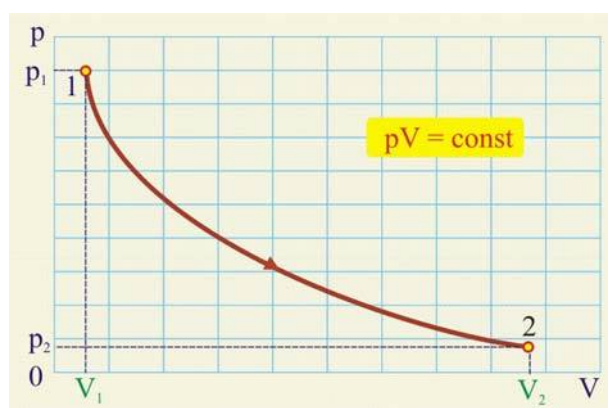
3. Величина работы в абсолютных единицах определится как

$$A_{1 \rightarrow 2} = Q \xi_A = 4 \cdot 10^3 \cdot 0,25 = 1 \text{ кДж}. \quad (2)$$



Пример № 11. Азот массой $m = 0,2$ кг расширяется изотермически при температуре $T = 280$ К, причём объём газа увеличивается в два раза. Найти изменение внутренней энергии газа ΔU , работу расширения $A_{1 \rightarrow 2}$ и количество подведомого тепла Q .

1. При изотермическом процессе ввиду постоянства температуры внутренняя энергия газа не изменяется, всё подводимое тепло преобразуется в работу расширения, другими словами,



$$Q = A_{1 \rightarrow 2} = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{0,2}{28 \cdot 10^{-3}} 8,3 \cdot 280 \cdot \ln 2 \cong 11506 \text{ Дж}. \quad (1)$$

Пример № 12. В цилиндре под поршнем находится $m = 0,6$ кг азота, занимающего объём $V_1 = 1,2 \text{ м}^3$, при температуре $T = 560$ К. При подводе тепла при неизменной температуре от внешнего источника газ расширился до объёма $V_2 = 4,2 \text{ м}^3$. Найти изменение внутренней энергии газа ΔU , совершённую работу $A_{1 \rightarrow 2}$ и количество тепла, полученное газом.

1. Как и в предыдущей задаче, изменение внутренней энергии газа происходить не будет, температура постоянна. Первое начало термодинамики для изотермического процесса записывается следующим образом

$$Q = A_{1 \rightarrow 2} = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{0,6}{28 \cdot 10^{-3}} 8,3 \cdot 560 \cdot \ln \frac{4,2}{1,2} \cong 125 \text{ кДж}. \quad (1)$$

Пример № 13. Водород массой $m = 0,01$ кг нагрели на $\Delta T = 200$ К, при этом газу было передано количество теплоты $Q = 4 \cdot 10^4$ Дж. Найти изменение внутренней энергии водорода ΔU и совершённую им работу $A_{1 \rightarrow 2}$.

1. Определим изменение внутренней энергии водорода

$$\Delta U = \frac{m}{\mu} \frac{iR}{2} \Delta T = \frac{0,01}{2 \cdot 10^{-3}} \frac{5 \cdot 8,3}{2} \cdot 200 \cong 21 \text{ кДж}. \quad (1)$$

2. Работа, сообщаемая водороду при изобарном изменении состояния, на основании первого начала термодинамики определится как

$$Q = \Delta U + A_{1 \rightarrow 2}, \Rightarrow A_{1 \rightarrow 2} = Q - \Delta U \cong 19 \text{ кДж}. \quad (2)$$

Пример № 14. При изотермическом расширении водорода массой $m = 1 \cdot 10^{-3}$ кг, имевшего температуру $T = 280$ К, объём газа увеличился в три раза. Определить совершённую газом работу $A_{1 \rightarrow 2}$ и количество потреблённого тепла Q .

1. При изотермическом процессе $\Delta U = 0$, первое начало термодинамики представляется следующим образом

$$Q = A_{1 \rightarrow 2} = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (1)$$

2. Подставим в уравнение (1) следующие значения входящих в него величин: $\mu = 2 \cdot 10^{-3}$ кг/моль, $V_2/V_1 = 3$

$$Q = A_{1 \rightarrow 2} = \frac{1 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 10^{-3}} \cdot 8,3 \cdot 280 \cdot \ln 3 \cong 1286 \text{ Дж}. \quad (2)$$

Пример № 15. Азот, занимавший объём $V_1 = 1 \cdot 10^{-2}$ м³ под давлением $p_1 = 0,2$ МПа, изотермически расширился достигнув объёма $V_2 = 2,8 \cdot 10^{-2}$ м³. Определить работу расширения газа $A_{1 \rightarrow 2}$ и количество полученной им теплоты.

1. Определим конечное давление, воспользовавшись уравнением изотермического процесса

$$p_1 V_1 = p_2 V_2, \Rightarrow p_2 = \frac{p_1 V_1}{V_2} \cong \frac{2 \cdot 10^5 \cdot 1 \cdot 10^{-2}}{2,8 \cdot 10^{-2}} \cong 7 \cdot 10^4 \text{ Па}. \quad (1)$$

2. Определим на основе первого начала термодинамики совершённую работу, которая будет равна изменению внутренней энергии газа

$$A_{1 \rightarrow 2} = \Delta U = \Delta V p_2 = (V_2 - V_1) p_2 = 1,8 \cdot 10^{-2} \cdot 7 \cdot 10^4 \cong 1260 \text{ Дж}. \quad (2)$$

Пример № 16. При изотермическом расширении кислорода, содержащего $\nu = 1$ моль вещества при температуре $T = 280$ К, было передано $Q = 2$ кДж теплоты. Во сколько раз увеличился при этом объём газа?

1. Первое начало термодинамики для изотермического процесса имеет вид

$$Q = A_{1 \rightarrow 2} = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (1)$$

откуда легко определить отношение объёмов

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{Q}{\nu RT}, \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = e^{\frac{Q}{\nu RT}} \equiv \exp\left(\frac{Q}{\nu RT}\right) \cong \exp\left(\frac{2 \cdot 10^3}{1 \cdot 8,3 \cdot 280}\right) \cong 2,36. \quad (2)$$

Пример № 17. Какое количество теплоты Q выделится, если азот массой $m = 1 \cdot 10^{-3}$ кг, взятый при температуре $T = 280$ К при давлении $p_1 = 0,1$ МПа, изотермически сжать до давления $p_2 = 1$ МПа?

1. Запишем уравнение изотермического процесса с целью определения соотношения конечного и начального объёмов

$$p_1 V_1 = p_2 V_2, \Rightarrow \frac{p_2}{p_1} = \frac{V_1}{V_2}. \quad (1)$$

2. Определим количество теплоты поглощённой процессом

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

$$|Q| = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{p_1}{p_2} \cong \frac{1 \cdot 10^{-3}}{32 \cdot 10^{-3}} \cdot 8,3 \cdot 280 \ln \frac{0,1}{1} \cong 167 \text{ Дж}. \quad (3)$$

Пример № 18. Расширяясь, водород совершил работу $A = 6$ кДж. Определить количество подводимого тепла в случае изобарного и изотермического процесса.

1. При изобарном процессе количество передаваемого газу тепла определяется уравнением

$$Q = \Delta U + A_{1 \rightarrow 2} = \frac{m}{\mu} \frac{iR}{2} \Delta T + \frac{m}{\mu} R \Delta T, \quad (1)$$

на основании, которого можно установить количественное соотношение между работой и изменением внутренней энергии

$$\frac{\Delta U}{A_{1 \rightarrow 2}} = \frac{i}{2} = 2,5. \quad (2)$$

2. Изменение внутренней энергии в изобарном процессе, таким образом, составляет

$$\Delta U = 2,5 A_{1 \rightarrow 2} \cong 15 \text{ кДж}. \quad (3)$$

3. Количество тепла определится в виде суммы

$$Q_1 = \Delta U + A_{1 \rightarrow 2} = 15 + 6 = 21 \text{ кДж}. \quad (4)$$

4. При изотермической схеме протекания процесса температура неизменна, поэтому изменения внутренней энергии не происходит, всё подводимое тепло трансформируется в работу

$$Q_2 = A_{1 \rightarrow 2} = 6 \text{ кДж}. \quad (5)$$

Пример № 19. Водород при нормальных условиях имел объём $V_1 = 100 \text{ м}^3$. Определить изменение внутренней энергии газа при адиабатном увеличении объёма до $V_2 = 150 \text{ м}^3$.

1. Изменение внутренней энергии газа при адиабатном расширении определяется уравнением

$$|\Delta U| = \frac{m}{\mu} \frac{iR}{2} \Delta T. \quad (1)$$

2. Нормальные условия: $p_1 = 10^5$ Па, $T_1 = 273$ К определяют начальные параметры газа. Конечные параметры определим, воспользовавшись соотношениями (2) предыдущей задачи

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = 273 \cdot 0,67^{0,4} \cong 232,6 \text{ К}. \quad (2)$$

3. Запишем уравнение Клапейрона – Менделеева для начального состояния водорода ($\mu = 2 \cdot 10^{-3}$ кг/моль, $i = 5$) с целью определения его массы

$$p_1 V_1 = \frac{m}{\mu} R T_1, \Rightarrow m = \frac{p_1 V_1 \mu}{R T_1} = \frac{10^5 \cdot 100 \cdot 2 \cdot 10^{-3}}{8,3 \cdot 273} \cong 8,8 \text{ кг}. \quad (3)$$

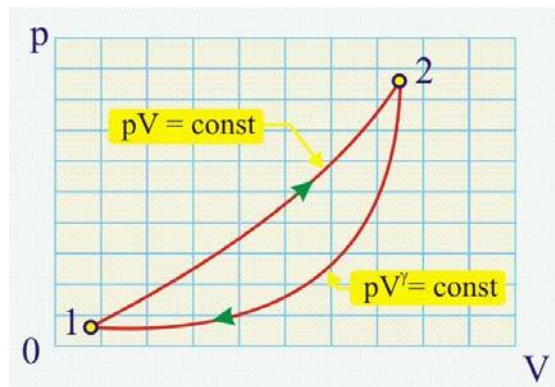
4. Подставим полученные и табличные данные в исходное уравнение (1)

$$|\Delta U| = \frac{8,8}{2 \cdot 10^{-3}} \frac{5 \cdot 8,3}{2} (273 - 232,6) \cong 3,7 \text{ МДж}. \quad (4)$$

Пример № 20. В цилиндре под поршнем находится водород массой $m = 0,02$ кг при температуре $T_1 = 300$ К. Газ сначала расширился адиабатно, увеличив свой объём в $\xi_1 = 5$ раз, а затем был сжат изотермически, так что объём снова уменьшился в $\xi_2 = 5$ раз. Найти температуру в конце адиабатного расширения и полную работу. Изобразить процесс графически.

1. Определим температуру в конце адиабатического расширения газа с учётом того, что молекула водорода имеет $i = 5$ степеней свободы, т.е. показатель адиабаты водорода $\gamma = 1,4$

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}, \Rightarrow T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = 300 \cdot 0,2^{0,4} \cong 157 \text{ К}. \quad (1)$$



2. Определим работу при адиабатном расширении водорода

$$A_{1 \rightarrow 2} = -\frac{m}{\mu} R(T_1 - T_2) = -\frac{0,02}{2 \cdot 10^{-3}} \cdot 8,3 \cdot 142 \cong -11786 \text{ Дж} . \quad (2)$$

3. Найдём работу, совершаемую при изотермическом сжатии газа

$$A_{2 \rightarrow 1} = \frac{m}{\mu} R T_2 \ln \frac{V_2}{V_1} \cong 10 \cdot 8,3 \cdot 157 \cdot 1,61 \cong 21000 \text{ Дж} . \quad (3)$$

4. Полная работа определится в виде суммы

$$A_{\Sigma} = A_{2 \rightarrow 1} - A_{1 \rightarrow 2} = 9214 \text{ Дж} . \quad (4)$$

Пример № 21. При адиабатном сжатии кислорода массой $m = 0,02$ кг его внутренняя энергия увеличилась на $\Delta U = 8$ кДж, а температура повысилась до $T_2 = 900$ К. Определить величину изменения температуры ΔT , конечное давление p_2 , если начальное давление составляет $p_1 = 200$ кПа.

1. Из уравнения первого начала термодинамики, записанного для адиабатного процесса, можно найти разность температур в конечном и начальном состояниях

$$|\Delta U| = \frac{m}{\mu} \frac{iR}{2} \Delta T, \Rightarrow \Delta T = \frac{2 \cdot \Delta U \cdot \mu}{m i R} = \frac{2 \cdot 8 \cdot 10^3 \cdot 32 \cdot 10^{-3}}{0,02 \cdot 5 \cdot 8,3} \cong 617 \text{ К} . \quad (1)$$

2. Поскольку известны конечная $T_2 = 900$ К и начальная $T_1 = 283$ К температуры, то используя уравнения взаимосвязи параметров адиабатного процесса, с учётом того, что показатель адиабаты для двухатомной молекулы кислорода равен $\gamma = 1,4$, получим:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}, \Rightarrow p_2 = p_1 \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} = 2 \cdot 10^5 \cdot 3,2^{3,5} \cong 11,7 \text{ МПа} . \quad (2)$$

Пример № 22. Воздух, занимающий объём $V_1 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3$ при давлении $p_1 = 100$ кПа, был адиабатно сжат до объёма $V_2 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$. Определить давление воздуха в конце процесса сжатия.

1. Для определения конечного давления в адиабатном процессе воспользуемся уравнением взаимосвязи конечных и начальных параметров процесса

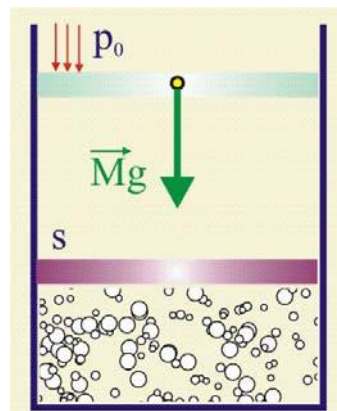
$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma}, \Rightarrow p_2 = p_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma} = 1 \cdot 10^5 \cdot 10^{1,4} \cong 2,52 \text{ МПа} . \quad (1)$$

Пример № 23. Горючая смесь в двигателе дизеля воспламеняется при температуре $T_2 = 1,1$ кК. Начальная температура смеси $T_1 = 350$ К. Во сколько раз необходимо адиабатно сжать смесь для её воспламенения, если показатель её адиабаты $\gamma \cong 1,4$?

1. Степень сжатия смеси, т.е. отношение начального и конечного объёма целесообразно определить из уравнений связи между параметрами процесса

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}, \Rightarrow \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} = \frac{V_1}{V_2} \cong \left(\frac{1100}{350} \right)^{2,5} = 17,5 . \quad (1)$$

Пример № 24. В вертикальном цилиндре для испытания аппаратуры расположен поршень массой $M = 10$ кг площадью $s = 0,1$ м² под которым находится азот массой $m = 1$ кг. За короткий промежуток времени температура азота поднимается на $\Delta T = 50$ К. На какое расстояние при этом переместится поршень?



1. При быстром нагреве газа потерями на теплообмен с внешней средой можно пренебречь, поэтому процесс, в первом приближении, можно представить как адиабатический.

2. Определим изменение внутренней энергии газа при нагреве

$$A_{1 \rightarrow 2} = |\Delta U| = \frac{m}{\mu} \frac{iR}{2} \Delta T = \frac{1}{28 \cdot 10^{-3}} \frac{5 \cdot 8,3}{2} \cdot 50 \cong 3700 \text{ Дж}.$$

(1)

3. В процессе расширения газ совершает работу против сил тяжести и атмосферного давления

$$A = (Mg + p_0 s) \Delta h, \quad (2)$$

где Δh перемещение поршня.

4. Совмещая уравнения (1) и (2) получим

$$\Delta h = \frac{A_{1 \rightarrow 2}}{Mg + p_0 s} \cong \frac{3,7 \cdot 10^3}{100 + 10^4} \cong 0,3 \text{ м}. \quad (3)$$

Пример № 25. В цилиндрическом сосуде взрывается гремучий газ, при этом его внутренняя энергия изменяется на $\Delta U = 500$ Дж и поршень массой $M = 1$ кг и площадью поперечного сечения $s = 0,01$ м² поднимается на высоту $\Delta h = 0,5$ м. Какое количество тела Q выделилось при взрыве гремучего газа?

1. Работа гремучего газа, так же как и в предыдущей задаче, совершается против силы тяжести поршня и атмосферного давления, которое мы считаем нормальным $p_0 = 0,1$ МПа

$$A_{1 \rightarrow 2} = (Mg + p_0 s) \Delta h. \quad (1)$$

2. Выделяемое при взрыве тепло, в соответствии с первым началом термодинамики, будет расходоваться на совершение механической работы и изменение внутренней энергии газа

$$Q = A_{1 \rightarrow 2} + \Delta U = (1 \cdot 10 + 10^5 \cdot 0,01) 0,5 + 500 \cong 5500 \text{ Дж}. \quad (2)$$

Пример № 26. Каковы были начальный объём и температура гелия массой $m = 1$ кг, заключенного под поршнем в цилиндре, если при его охлаждении до $T_2 = 273$ К потенциальная энергия груза массой $M = 1$ кг, лежащего на невесомом поршне уменьшилась на $\Delta \Pi = 100$ Дж? Площадь поршня составляет $s = 0,01$ м², внешнее давление соответствует нормальному атмосферному $p_0 = 0,1$ МПа.

1. Разность потенциальной энергии груза численно равно работе

$$\Delta \Pi = A_{1 \rightarrow 2}, \quad A_{1 \rightarrow 2} = Mg \Delta h. \quad (1)$$

Величину вертикального перемещения поршня Δh можно выразить через объём газа в конечном V_2 и начальном V_1 состоянии и площадь поршня s

$$\Delta h = \frac{V_1 - V_2}{s}, \quad \Rightarrow \quad \Delta \Pi = Mg \frac{V_1 - V_2}{s} = \frac{Mg}{s} \Delta V. \quad (2)$$

2. Работа, совершаемая газом при изобарном охлаждении, определяется уравнением

$$A_{1 \rightarrow 2}^\circ = \frac{m}{\mu} R (T_2 - T_1) = \left(p_0 + \frac{Mg}{s} \right) \Delta V. \quad (3)$$

3. Из уравнения (3) можно определить начальную температуру

$$T_1 = T_2 + \frac{(p_0 s + Mg) \Delta \Pi \mu}{m R M g} = 273 + \frac{(10^5 \cdot 0,01 + 10) 100 \cdot 4 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 8,3 \cdot 1 \cdot 10} \cong 278 \text{ К}. \quad (4)$$

4. Начальный объём определяется уравнением Клапейрона – Менделеева, записанным для

начального состояния

$$p_1 V_1 = \frac{m}{\mu} R T_1, \Rightarrow V_1 = \frac{m R T_1}{\mu \left(p_0 + \frac{Mg}{s} \right)} \cong \frac{1 \cdot 8,3 \cdot 273}{4 \cdot 10^{-3} \left(10^5 + \frac{10}{0,01} \right)} \cong 5,6 \text{ м}^3. \quad (5)$$

Пример № 27. В закрытом сосуде находится $m_1 = 1$ кг азота и $m_2 = 0,8$ кг кислорода. Определить изменение внутренней энергии смеси при увеличении её температуры на $\Delta T = 100$ К.

1. Внутренняя энергия смеси определяется в виде суммы внутренней энергии компонент
- $$\Delta U = \Delta U_{N_2} + \Delta U_{O_2}, \quad (1)$$

причём,

$$\Delta U_{N_2} = \frac{m_{N_2}}{\mu_{N_2}} \frac{i_{N_2}}{2} R \Delta T, \quad \Delta U_{O_2} = \frac{m_{O_2}}{\mu_{O_2}} \frac{i_{O_2}}{2} R \Delta T. \quad (2)$$

2. Подставим значения изменений внутренней энергии компонент в уравнение (1)

$$\Delta U = \frac{i}{2} \left(\frac{m_{N_2}}{\mu_{N_2}} + \frac{m_{O_2}}{\mu_{O_2}} \right) R \Delta T \cong \frac{5}{2} \left(\frac{1}{28 \cdot 10^{-3}} + \frac{0,8}{32 \cdot 10^{-3}} \right) \cdot 8,3 \cdot 100 \cong 0,125 \text{ МДж}. \quad (3)$$

Пример № 28. Чему равна внутренняя энергия находящегося при нормальных условиях 1 см^3 воздуха? 1 кг воздуха?

1. Многоатомная модель молекулы воздуха имеет шесть степеней свободы, т.е. $i = 6$, поэтому энергия одной молекулы воздуха запишется так

$$\varepsilon = \frac{i}{2} k_B T. \quad (2)$$

2. Внутренняя энергия заданного объёма газа или массы E определится в виде произведения энергии одной молекулы на их число N

$$E = \varepsilon N. \quad (3)$$

3. Определим количество молекул воздуха, содержащихся в $1 \text{ см}^3 = 1 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ с учётом того, что плотность воздуха в нормальных условиях равна

$$\rho = \frac{p_0 \mu}{R T} = \frac{10^5 \cdot 30 \cdot 10^{-3}}{8,3 \cdot 273} \cong 1,32 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}, \quad (4)$$

$$m = \rho \cdot V = 1,32 \cdot 1 \cdot 10^{-6} = 1,32 \cdot 10^{-6} \text{ кг}, \quad (5)$$

$$\frac{m}{\mu} = \frac{N_1}{N_A}, \Rightarrow N_1 = \frac{m \cdot N_A}{\mu} \cong \frac{1,32 \cdot 10^{-6} \cdot 6 \cdot 10^{23}}{30 \cdot 10^{-3}} \cong 2,64 \cdot 10^{19}, \quad (6)$$

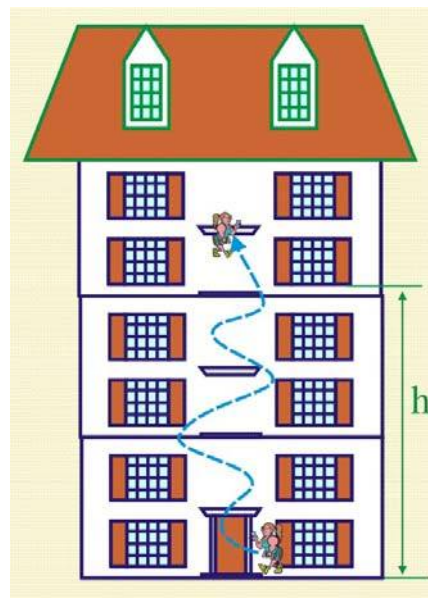
$$E_1 = \frac{i}{2} k_B T N \cong \frac{6}{2} 1,4 \cdot 10^{-23} \cdot 273 \cdot 2,64 \cdot 10^{19} \cong 0,3 \text{ Дж}, \quad (7)$$

4. В 1 кг воздуха содержится N_2 молекул

$$N_2 = \frac{m N_A}{\mu} = \frac{1 \cdot 6 \cdot 10^{23}}{30 \cdot 10^{-3}} \cong 2 \cdot 10^{25}, \quad (8)$$

$$E_2 = \frac{6}{2} 1,4 \cdot 10^{-23} \cdot 273 \cdot 2 \cdot 10^{25} \cong 0,23 \text{ МДж}. \quad (9)$$

Пример № 29. Некто массой $m = 100$ кг, желая уменьшить свой вес, ежедневно $n = 20$ раз к ряду взбегают по лестнице на $z = 5$ этаж, поднимая соё тело каждый раз примерно на $h = 15$ метров над уровнем земли. Какой вес человек потеряет за $\tau = 10$ дней таких физических нагрузок?



1. Оценим совершаемую за указанное время работу

$$A = (\tau zn)mgh = 10 \cdot 5 \cdot 20 \cdot 100 \cdot 10 \cdot 15 \cong 1,5 \text{ МДж} . \quad (1)$$

2. Переведём физическую единицу энергии джоули в принятые у диетологов калории (1 калория – это количество тепла, необходимое для увеличения температуры 1 г воды на $\Delta T = 1$ К) с учётом того, что $1 \text{ кал} \cong 4,2 \text{ Дж}$: $A = 1,5 \cdot 10^6 / 4,2 \cong 357 \text{ ккал}$.

3. Предположим далее, что физкультурник при своих упорных забегах будет терять исключительно жировые ткани, так хотелось бы, по крайней мере. Известно, что 100 г жиров животного происхождения освобождают при разложении около 1000 калорий. Составив очевидную пропорцию, нетрудно убедиться что потеря «живого» веса составит всего 35,7 г. Но это совсем не значит, что не следует заниматься физкультурой, помимо чисто термодинамических подходов, есть ещё множество факторов, дающих конкретно положительные эффекты.

Пример № 30. В помещении объёмом 100 м^3 увеличили температуру с $T_1 = 273 \text{ К}$ до $T_2 = 300 \text{ К}$. Считая давление постоянным и равным нормальному атмосферному $p_0 = 0,1 \text{ МПа}$, определить, изменится ли суммарная внутренняя энергия воздуха, находящегося в помещении.

1. На первый взгляд может показаться, что с увеличением температуры внутренняя энергия воздуха, равная сумме энергий поступательного и вращательного движений молекул воздуха ($i = 6$, $\mu = 3 \cdot 10^{-26} \text{ кг/моль}$) должна возрасти. Естественно это так, но применительно к каждой молекуле в отдельности, а вот суммарная энергия останется постоянной, потому что при нагревании часть молекул покинет комнату. Подтвердим это предположение расчетом.

2. Используя уравнение Клапейрона – Менделеева, определим массу воздуха в заданном объёме

$$m_1 = \frac{p_0 V \mu}{RT_1} \cong \frac{10^5 \cdot 100 \cdot 3 \cdot 10^{-26}}{8,3 \cdot 273} \cong 132 \text{ кг} , \quad (1)$$

$$m_2 = \frac{p_0 V \mu}{RT_2} \cong \frac{10^5 \cdot 100 \cdot 3 \cdot 10^{-26}}{8,3 \cdot 300} \cong 120 \text{ кг} . \quad (2)$$

3. Определим далее количество молекул, составляющих найденные массы

$$N_1 = \frac{m_1 N_A}{\mu} = \frac{132 \cdot 6 \cdot 10^{23}}{3 \cdot 10^{-2}} \cong 2,64 \cdot 10^{27} , \quad (3)$$

$$N_2 = \frac{m_2 N_A}{\mu} = \frac{120 \cdot 6 \cdot 10^{23}}{3 \cdot 10^{-2}} \cong 2,4 \cdot 10^{27} . \quad (4)$$

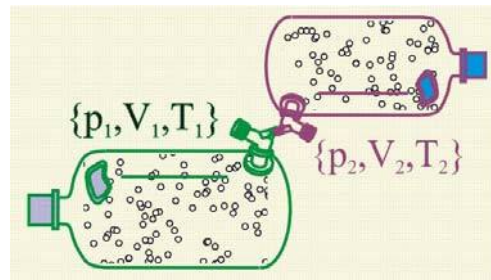
4. Найдём величины суммарной внутренней энергии воздуха в двух заданных его состояния

$$E_1 = N_1 \frac{i}{2} k_B T_1 = 3 \cdot 1,4 \cdot 10^{-23} \cdot 273 \cdot 2,64 \cdot 10^{27} \cong 3 \cdot 10^7 \text{ Дж} . \quad (5)$$

$$E_2 = N_2 \frac{i}{2} k_B T_2 = 3 \cdot 1,4 \cdot 10^{-23} \cdot 300 \cdot 2,4 \cdot 10^{27} \cong 3 \cdot 10^7 \text{ Дж} . \quad (6)$$

5. Таким образом, внутренняя энергия воздуха в помещении остаётся неизменной. Это совсем не значит, что не следует нагревать помещение, потому что скорости теплового движения возрастают, они пропорциональны $\sqrt{T}$.

Пример № 31. В сосуде вместимости V_1 находится одноатомный газ при давлении P_1 и температуре T_1 , а в сосуде вместимости V_2 — одноатомный газ при давлении P_2 и температуре T_2 . Какое давление и какая температура окажутся в этих сосудах после их соединения? Сосуды теплоизолированы.



1. После открытия крана внутренняя энергия смеси станет равна сумме внутренних энергий компонентов

$$\frac{P_1 V_1}{\gamma - 1} + \frac{P_2 V_2}{\gamma - 1} = \frac{P(V_1 + V_2)}{\gamma - 1} \Rightarrow P = \frac{P_1 V_1 + P_2 V_2}{V_1 + V_2}. \quad (1)$$

2 Для определения установившейся температуры запишем три уравнения состояния: для двух первоначальных объёмов при закрытом кране газа и для случая открытого крана, когда компоненты займут общий объём

$$\left. \begin{aligned} P_1 V_1 &= \nu_1 R T_{,1} \\ P_2 V_2 &= \nu_2 R T_{,2} \\ P(V_1 + V_2) &= (\nu_1 + \nu_2) R T. \end{aligned} \right\}. \quad (2)$$

3. Из первых двух уравнений системы (2) выразим количество вещества ν_1 и ν_2 и подставим в третье уравнение

$$\nu_1 = \frac{P_1 V_1}{R T_1}, \quad \nu_2 = \frac{P_2 V_2}{R T_2},$$

$$P(V_1 + V_2) = \left(\frac{P_1 V_1}{R T_1} + \frac{P_2 V_2}{R T_2} \right) R T. \quad (3)$$

2. Подставим далее в уравнение (3) значение P из уравнения (1) и разрешим его относительно искомой температуры

$$\frac{P_1 V_1 + P_2 V_2}{V_1 + V_2} (V_1 + V_2) = \left(\frac{P_1 V_1}{R T_1} + \frac{P_2 V_2}{R T_2} \right) R T,$$

$$T = T_1 T_2 \frac{P_1 V_1 + P_2 V_2}{P_1 V_1 T_2 + P_2 V_2 T_1}. \quad (4)$$

Пример № 32. В теплоизолированном сосуде при температуре $T_1 = 800 \text{ K}$ находится $\nu_1 = 1$ моль углекислого газа и $\nu_2 = 1$ моль водорода. Происходит химическая реакция $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O} + 40,1 \text{ кДж/моль}$. Во сколько раз возрастет давление в сосуде после окончания реакции?

1. Заданная реакция протекает с выделением тепла, причём на каждый моль вещества приходится по $40,1 \text{ кДж}$ энергии. Другими словами одним из результатов реакции является увеличение внутренней энергии газа.

2. Определим показатель адиабаты компонентов до и после реакции

$$\gamma(\text{CO}_2) = \frac{i + 2}{i} = \frac{6 + 2}{6} = 1,33 \quad \gamma(\text{H}_2) = \frac{5 + 2}{5} = 1,4, \quad (1)$$

$$\gamma(\text{CO}) = 1,4 \quad \gamma(\text{H}_2\text{O}) = 1,33. \quad (2)$$

3. Определим показатель адиабаты смеси газов после реакции

$$\gamma_c = 1 + \frac{\nu_3 + \nu_4}{\sum_{k=1}^{k=n} \frac{\nu_k}{\gamma_k - 1}} = 1 + \frac{2}{\frac{1,25}{0,33} + \frac{0,75}{0,4}} \cong 1,353. \quad (3)$$

4. Найдём далее температуру смеси газов после реакции

$$\frac{U_c}{\nu_3 + \nu_4} = \frac{R T_2}{(\gamma_c - 1)} = 40,1 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}, \quad (4)$$

$$T_2 = \frac{(\gamma_c - 1) \cdot 40,1 \cdot 10^3}{R} \cong 1700 \text{ К} . \quad (5)$$

5. Таким образом, отношение температур газовой смеси после реакции и до неё составит: $T_2/T_1 = 2,125$.

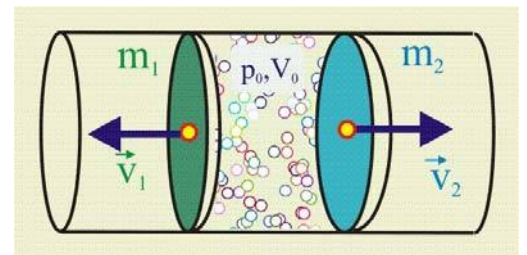
6. Так как температура и давление связаны при изохорном процессе уравнением состояния

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2}, \quad (6)$$

то давление в сосуде после протекания реакции возрастёт пропорционально росту температуры, т.е.

$$P_2/P_1 = 2,125 . \quad (7)$$

Пример № 33. В длинной гладкой теплоизолированной трубе находятся теплоизолированные поршни массами m_1 и m_2 , между которыми в объёме V_0 помещён идеальный одноатомный газ при давлении p_0 . Какую максимальную скорость могут приобрести поршни, если их отпустить, и они начнут двигаться без трения. Масса газа существенно меньше массы поршней.



1. При отпуске поршней будет наблюдаться адиабатный процесс расширения газа, для которого второе начало термодинамики имеет вид

$$A = -\Delta U = -\nu C_V \Delta T = -\nu \frac{iR}{2} \Delta T . \quad (1)$$

2. Разность температур определим из уравнения состояния газа

$$p_0 V_0 = \nu R \Delta T, \Rightarrow \Delta T = \frac{p_0 V_0}{\nu R} . \quad (2)$$

3. Подставим значение ΔT в уравнение (1)

$$A = \frac{\nu i R}{2} \frac{p_0 V_0}{\nu R} = \frac{3 p_0 V_0}{2} . \quad (3)$$

4. Движение поршней будет происходить вследствие преобразования внутренней энергии газа в кинетическую энергию. Запишем для поршней законы сохранения энергии и импульса

$$\frac{m_1 v_1^2}{2} + \frac{m_2 v_2^2}{2} = \frac{3 p_0 V_0}{2}, \quad m_1 v_1 = m_2 v_2, \quad (4)$$

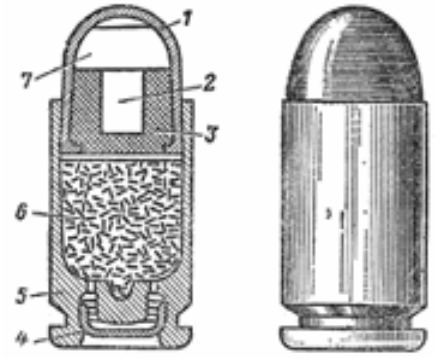
5. Из уравнения сохранения импульса выразим скорость v_2 и подставим в уравнение закона сохранения энергии

$$m_1 v_1^2 + m_2 \frac{m_1^2}{m_2^2} v_1^2 = 3 p_0 V_0, \Rightarrow v_1 = \sqrt{\frac{3 p_0 V_0 m_2}{m_1 (m_1 + m_2)}} . \quad (5)$$

6. Если из закона сохранения импульса выразить v_1 , то по аналогии с уравнением (5) получим

$$v_2 = \sqrt{\frac{3 p_0 V_0 m_1}{m_1 (m_1 + m_2)}} . \quad (6)$$

Пример № 34. Пистолетные патроны бросили в костёр. Оценить скорость вылета пули из гильзы.



1. Примем следующие ориентировочные параметры пистолетного патрона: радиус пули $r = 4,5 \cdot 10^{-3}$ м; масса пули $M = 6 \cdot 10^{-3}$ кг, расстояние на которое пуля заглублена в гильзу $\xi = 5 \cdot 10^{-3}$ м; масса гильзы с зарядом $m = 4 \cdot 10^{-3}$ кг. Предположим далее, что движение пули начнётся в момент, когда давление воспламенившегося пороха в три раза превысит нормальное атмосферное давление $p_0 = 0,1$ МПа

2. Определим величину силы, действующей на внутреннее поперечное сечение пули в момент начала её движения

$$F = 3p_0 S = 3 \cdot 10^5 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 10^{-5} = 18 \text{ Н.} \quad (1)$$

3. Запишем для патрона, состоящего из гильзы и пули закон сохранения энергии и импульса

$$\frac{mv_1^2}{2} + \frac{Mv_2^2}{2} = F\xi, \quad mv_1 = Mv_2. \quad (2)$$

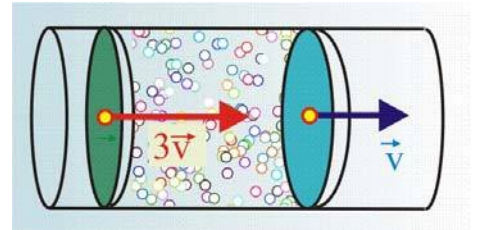
4. Выразим скорость гильзы v_1 из уравнения сохранения импульса и подставим в уравнение закона сохранения энергии, которое разрешим относительно искомой скорости

$$\frac{mM^2v_2^2}{m^2} + Mv_2^2 = 2F\xi, \quad \Rightarrow \quad v_2 \sqrt{\frac{2F\xi}{M\left(\frac{M}{m} + 1\right)}}, \quad (3)$$

$$v_2 \cong \sqrt{\frac{2 \cdot 18 \cdot 5 \cdot 10^{-3}}{6 \cdot 10^{-3} \left(\frac{6}{4} + 1\right)}} \cong 3,5 \frac{\text{м}}{\text{с}}. \quad (4)$$

5. Столь малая расчётная скорость обусловлена тем, что сила совершает малую работу за счёт незначительного перемещения ξ , по сути, при воспламенении большая часть пороха расширяется в окружающее костёр пространство. Совершенно иная картина складывается при стрельбе из пистолета, у которого длина ствола составляет 12 см. На срезе ствола пуля приобретает скорость порядка 450 м/с.

Пример № 35. В длинной теплоизолированной трубе между двумя одинаковыми поршнями массой m каждый находится $\nu = 1$ моль идеального одноатомного газа при температуре T_0 . В начальный момент времени скорости поршней направлены в одну сторону и равны $3v$ и v . До какой максимальной температуры нагреется газ, если поршни при своём движении тепло не производят, а их масса существенно больше массы газа.



1. Изменение внутренней энергии газа будет происходить за счёт разности кинетических энергий поршней. Считая процесс сжатия газа, находящегося между поршнями адиабатным, закон сохранения энергии для данного процесса можно записать следующим образом

$$\nu \frac{iR}{2} \Delta T = \frac{2mv^2}{2}, \quad \nu iR(T_1 - T_0) = 2mv^2. \quad (1)$$

2. Решим уравнение (1) относительно T_1 с учётом того, что $i = 3$

$$T_1 = T_0 + \frac{2mv^2}{3\nu R}. \quad (2)$$

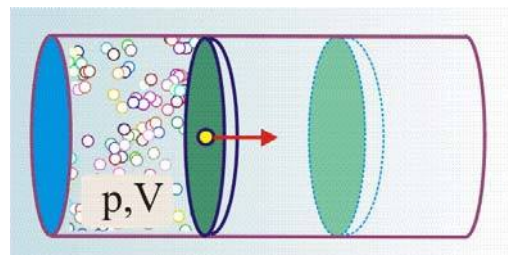
Пример № 36. Почему изотермическое расширение газа возможно только при подведении тепла от внешнего источника?

1. Запишем уравнение первого начала термодинамики применительно к изотермическому процессу

$$Q = A_{1 \rightarrow 2} = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (1)$$

2. Если m , μ , Q – const, то увеличение объёма должно сопровождаться понижением температуры, потому что газ совершает работу. В этом случае процесс уже не будет изотермическим.

Пример № 37. В цилиндрическом сосуде подвижным поршнем перекрыт объём идеального одноатомного газа V при давлении p . По другую сторону поршня вакуум. Какую работу при отпускании поршня совершит газ, если его объём увеличится в два раза, а его давление при этом будет: а) оставаться постоянным; б) возрастет с увеличением объёма линейно до $2p$?



1. В первом случае процесс будет протекать по изобарной схеме, работа определяется уравнением

$$A_{1 \rightarrow 2}^{\circ} = p \Delta V = p(2V - V) = pV. \quad (1)$$

2. Во втором случае работа газа определяется уравнением

$$A_{1 \rightarrow 2}^{\infty} = \frac{m}{\mu} C_V \Delta T, \quad (2)$$

изменение температуры можно определить из уравнения состояния газа

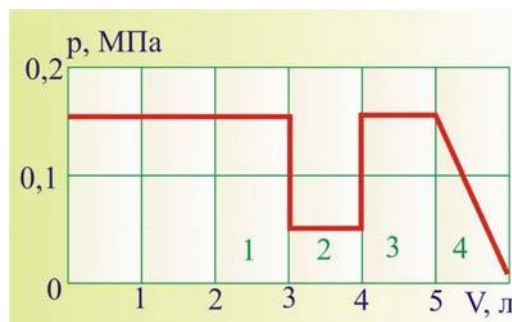
$$\Delta T = \frac{\Delta p \Delta V \mu}{R m} = \frac{(2p - p)(2V - V)\mu}{R m} = \frac{V p \mu}{R m}. \quad (3)$$

3. Совмещая уравнения (2) и (3) получим

$$A_{1 \rightarrow 2}^{\infty} = \frac{m}{\mu} \frac{i R}{2} \frac{V p \mu}{m R} = \frac{3}{2} pV. \quad (4)$$

Пример № 38. На рисунке приведена зависимость давления газа от его объёма. Определить работу, совершаемую газом при изменении объёма от 2 до 6 литров.

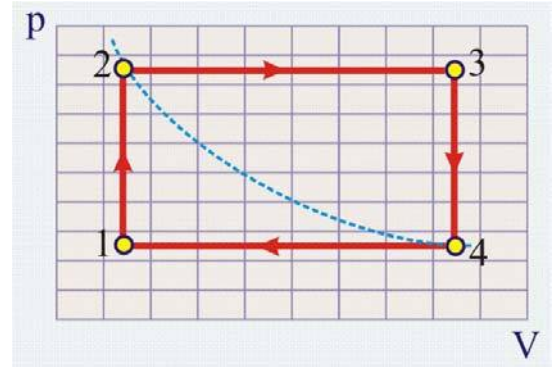
1. Весь процесс целесообразно разбить на четыре участка. Первые три участка характеризуются работой, определяемой произведением соответствующего давления на объём, на завершающем процесс четвёртом участке работа равна половине площади прямоугольника, образованного отрезком на оси объёмов от 5 литров и до 6 литров и давлением 0,15 МПа



$$A = 1 \cdot 10^{-3} (p_1 + p_2 + p_3 + 0,5 p_4) = 1 \cdot 10^{-3} (0,15 + 0,05 + 0,15 + 0,075) \cdot 10^6, \quad (1)$$

$$A \cong 425 \text{ Дж}. \quad (2)$$

Пример № 39. Над газом, взятым в количестве $\nu = 1$ моль, совершают замкнутый процесс, состоящий из двух изотерм и двух изобар. Температуры точек T_1 и T_3 одинаковы. Определить работу, совершаемую газом, если точки 2 и 4 лежат на одной изотерме.



1. В данном цикле газ совершает работу изменяя свой объём при сохранении давления постоянным. Это происходит на участках 2–3 и 4–1, причём работа $A_{2 \rightarrow 3}$ положительно т.к. газ расширяется вследствие подвода тепла, а работа $A_{4 \rightarrow 1}$ – отрицательна, от газа отводят тепло и он уменьшает свой объём. Изохоры характеризуются нулевой работой: $A_{1 \rightarrow 2} = A_{3 \rightarrow 4} = 0$.

2. Определим работу в двух заданных изобарных процессах

$$A_{2 \rightarrow 3} = p_2(V_3 - V_2) = R(T_3 - T_2), \quad (1)$$

$$A_{4 \rightarrow 1} = p_4(V_2 - V_3) = R(T_1 - T_2). \quad (2)$$

3. Определим суммарную работу процесса

$$A_{\Sigma} = A_{2 \rightarrow 3} + A_{4 \rightarrow 1} = R(T_3 + T_1 - 2T_2). \quad (3)$$

4. Выразим температуру T_2 , воспользовавшись тем обстоятельством, что точки 3, 4 и 1, 2 лежат на изохорах

$$\frac{p_2}{T_3} = \frac{p_4}{T_2}, \quad \frac{p_2}{T_2} = \frac{p_4}{T_1}, \quad \Rightarrow \quad T_2 = \sqrt{T_1 T_3}. \quad (4)$$

5. Перепишем уравнение (4) с учётом значения T_2

$$A_{\Sigma} = R(T_1 + T_3 - 2\sqrt{T_1 T_3}). \quad (5)$$

Пример № 40. Известно, что температура некоторой массы m идеального газа изменяется по закону $T = \alpha V^2$. Определить работу, совершаемую газом при увеличении его объёма от V_1 до V_2 , если молярная масса газа равна μ .

1. В общем виде работа в данном случае определится в виде интеграла

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

2. Выразим давление p из уравнения Клапейрона Менделеева

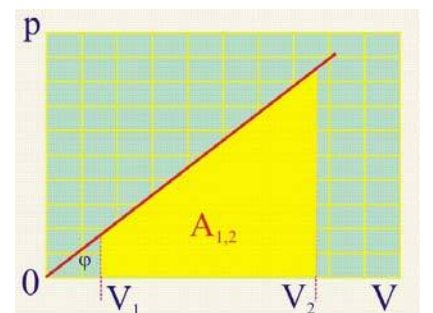
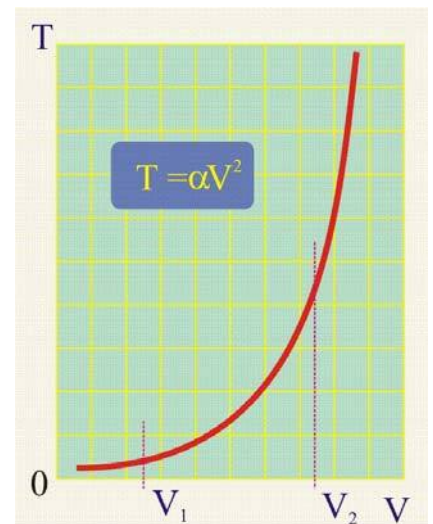
$$pV = \frac{m}{\mu} RT = \nu R \alpha V^2 \quad (2)$$

$$p = \frac{1}{V} \nu R \alpha V^2. \quad (3)$$

3. Подставим значение давления в уравнение (1)

$$A_{1 \rightarrow 2} = \int_{V_1}^{V_2} \nu R \alpha V dV = \frac{1}{2} \nu R \alpha (V_2^2 - V_1^2). \quad (4)$$

4. Работу можно найти графически. Из уравнения $p = \nu R \alpha V$ следует что зависимость $p = f(V)$ будет линейной, поэтому комбинацию величин, $\nu \alpha R = b$ можно рассматривать как коэффициент, определяющий угол наклона прямой, другими словами, $\tan \varphi = \nu \alpha R$. Работа численно равна площади жёлтой фигуры.



Пример № 41. Сферическая капсула батискафа радиусом $r = 1,2$ м и массой $m = 400$ кг производит аварийное всплытие с глубины $H = 100$ м. После выхода на поверхность капсула выпрыгнула на высоту $h = 0,5$ м над поверхностью. Какая энергия перешла в тепло вследствие действия сил внутреннего трения? Насколько градусов можно изменить этим количеством тепла температуру чашки кофе массой $M = 150$ г?

1. При всплытии капсулы на неё действуют три силы: сила тяжести, сила Архимеда и сила трения поверхности аппарата о воду. Поскольку непосредственное определение работы силы трения связано с некоторыми трудностями, целесообразно её найти в виде разности энергий капсулы. Работа сил тяжести и Архимеда определится уравнением

$$A_1 = \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \rho - mg \right) H \cong 4 \cdot 1,7 \cdot 10^3 - 4 \cdot 10^3 \cong 2,8 \text{ кДж}. \quad (1)$$

2. Энергия капсулы в верхней точке её прыжка над водой определится уравнением потенциальной энергии

$$\Pi = mgh = 2 \text{ кДж}. \quad (2)$$

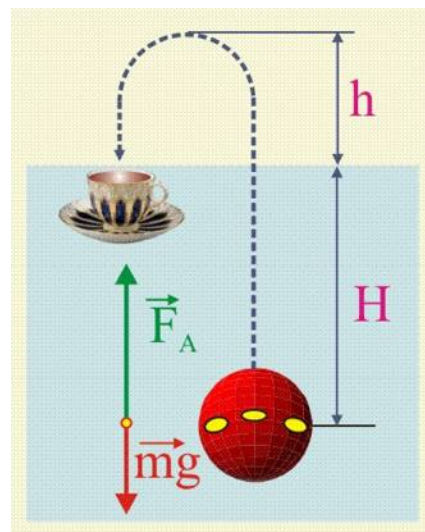
3. Работу силы трения возможно представить в виде разности между работой A_1 и потенциальной энергией капсулы

$$A_2 \equiv Q = A_1 - \Pi = 0,8 \text{ кДж}. \quad (3)$$

4. В первом приближении работа A_2 будет переходить в тепло, нагревая окружающую капсулу воду. Такое предположение вполне справедливо в случае ламинарного, т.е. безвихревого обтекания капсулы при всплытии. Если режим обтекания будет турбулентным, то часть общей энергии всплывающей капсулы будет расходоваться на образование системы вихрей.

5. Будем считать, что теплофизические параметры кофе не отличаются от воды (удельная теплоёмкость воды $c \cong 4200$ Дж/кг·К) и всё тепло Q идет на нагрев продукта

$$Q = cM\Delta T, \Rightarrow \Delta T = \frac{Q}{cM} \cong \frac{800}{4200 \cdot 0,15} \cong 1,27 \cdot \text{К} \cong 1,27 \text{ } ^\circ\text{C}. \quad (4)$$



Пример № 42. Если ведро каменного угля поднять на десятый этаж, то его потенциальная энергия возрастет примерно на $\Delta\Pi \cong 3000$ Дж. Означает ли это, что уголь при его сжигании на тридцатиметровой высоте выделит большее тепло, по сравнению с первым этажом.

1. Технология использования каменного угля, как впрочем, и всех прочих видов топлив заключается в организации химической реакции окисления, при которой происходят процессы, энергетическим источником которой является внутренняя энергия горящего вещества

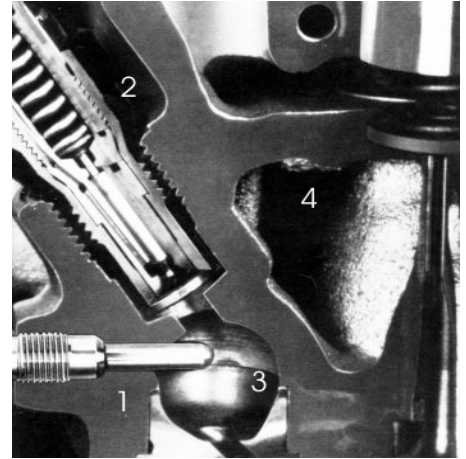
$$Q = qm, \quad (1)$$

где Q – выделяемое тепло при сгорании массы m , q – удельная теплота сгорания вещества, численно равная количеству тепла в Дж, выделяемого при сгорании 1 кг горючего вещества. В частности, каменный уголь при окислении 1 кг выделяет 25525 Дж тепла.

2. При изменении механического состояния вещества, например при увеличении его потенциальной или кинетической энергии, внутренняя энергия не изменяется, т.к. определяется она исключительно молекулярным строением вещества. Естественно, что внешние условия, прежде всего наличие кислорода в зоне горения, будут оказывать влияние на количество получаемого тепла, но этого рода факторы определяют коэффициент полезного действия процесса.

Пример № 43. Известно, что температура газов в камерах сгорания современных дизелей достигает 2200 $^\circ\text{C}$, а на входе в коллектор – 300 $^\circ\text{C}$, на выходе из глушителя – порядка 150 $^\circ\text{C}$. Как это можно объяснить?

1. Принцип действия дизельного двигателя заключается в том, что воспламенение в его цилиндрах происходит при впрыскивании топлива в воздух, предварительно, сжатый поршнем и, следовательно, нагретый до высокой температуры. Этим он отличается от бензинового двигателя внутреннего сгорания, в котором используется особое устройство для воспламенения топлива – электрозапальная свеча. На рисунке приняты следующие обозначения: 1 – свеча для предварительного прогрева камеры сгорания при запуске, 2 – клапанная система, 3 – система впрыска топлива, 4 – полость системы охлаждения.



2. В двигателях внутреннего сгорания работа производится за счёт изменения объёма рабочего тела (воспламенившаяся топливно-воздушная смесь). Поскольку процесс расширения газа происходит за весьма короткое время, а процесс теплообмена инертен, то его можно в первом приближении считать изотермическим

$$Q = A = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (1)$$

Механическая работа осуществляется газом за счёт внутренней энергии, объём увеличивается – внутренняя энергия уменьшается. Процесс изотермического расширения сменяется в ДВС процессом адиабатного расширения и дальнейшего уменьшения внутренней энергии

$$-\Delta U = -\frac{m}{\mu} \frac{iR}{2} \Delta T. \quad (2)$$

Поскольку величины $\{m, \mu, i, R\}$ постоянны, то уменьшение внутренней энергии должно сопровождаться уменьшением температуры газа.

Пример № 44. Наполненный горячей водой сосуд остывает медленнее, чем при небольшом количестве воды в нём. Почему?

1. Для упрощения оценочного расчёта будем рассматривать сосуд цилиндрической формы радиусом $r = 7 \cdot 10^{-2}$ м и высотой $h = 0,2$ м, в котором помещается $V = 5$ л воды ($m = 5$ кг). Удельную теплоёмкость воды примем равной $c \cong 4200$ Дж/кг·К, начальную температуру воды равной $T_1 = 360$ К, конечную $\cong 300$ К.

2. Определим количество тепла, необходимого для нагревания $V_1 = 5$ л и $V_2 = 1$ л воды

$$Q_1 = cm_1 \Delta T \cong 4200 \cdot 5 \cdot 60 \cong 1,26 \text{ МДж}, \quad Q_2 \cong 0,25 \text{ МДж}, \quad (1)$$

где $\Delta T = T_1 - T_2$.

3. Воспользовавшись уравнением теплопроводности, определим время остывания выбранных объёмов воды. Коэффициент теплоотдачи воды алюминиевой стенке примем равным $\alpha \cong 465$ Вт/(м²·К), площадь через которую происходит передача тепла, примем равной $s = 2\pi(rh + r^2) \cong 6 \cdot 10^{-3}$ м²

$$Q = \alpha s \tau \Delta T, \Rightarrow \tau = \frac{Q}{\alpha s \Delta T}, \quad (2)$$

$$\tau_1 = \frac{1,26 \cdot 10^6}{465 \cdot 6 \cdot 10^{-3} \cdot 60} \cong 7,7 \cdot 10^3 \text{ с} \cong 128 \text{ мин}, \quad \tau_2 \cong 1500 \text{ с} \cong 26 \text{ мин}.$$

4. Таким образом, полный сосуд запасает большее количество тепла, которое дольше рассеивается в окружающее пространство, т.е. теплоёмкость тела при прочих равных условиях тем больше, чем больше его масса.

Пример № 45. В системах отопления и охлаждения большинства инженерных конструкций в качестве жидкого теплоносителя используется вода. Почему именно вода, а не другие вещества.

1. Общее количество тепла, необходимое для изменения температуры тела от T_1 до T_2 определяется известным уравнением

$$Q_{1,2} = \int_{T_1}^{T_2} C dT, \quad (1)$$

где C – теплоёмкость тела. Применительно к единице массы уравнение (1) записывается следующим образом

$$Q_{1,2} = m \int_{T_1}^{T_2} c dT. \quad (2)$$

2. Как видно из уравнения (2) процесс получения или отдачи тепла единицей массы вещества определяется температурным диапазоном, который задаётся по техническим условиям, и удельной теплоёмкости вещества. Если теплоёмкость вещества не зависит от температуры, то уравнение (2) после интегрирования принимает вид

$$Q_{1,2} = cm(T_2 - T_1) = cm\Delta T. \quad (3)$$

3. Приведём далее величины удельной теплоёмкости некоторых распространённых жидкостей

Жидкость	Температура, °C	c , кДж/(кг·К)
Ацетон	20	2,160
Бензин	10	1,42
Вода	20	4,182
Вода морская	17	3,936
Глицерин	20	2,43
Керосин	20 – 100	2,085
Масло трансформаторное	0 – 100	1,88
Ртуть	20	0,1390
Серная кислота (100%)	20	1,38
Спирт метиловый	20	2,47
Спирт этиловый	20	2,47
Фреон - 12	20	2,01

Как видно из таблицы, вода обладает наибольшей удельной теплоёмкостью, что и делает её самым эффективным и распространённым теплоносителем. Широкому распространению воды в этом качестве способствует её доступность и абсолютная экологическая безопасность.

***Пример № 47.** Почему в пустынях наблюдаются значительные суточные колебания температуры, а в прибрежных морских районах дневные и ночные температуры отличаются не столь значительно?*

1. Через площадь s за время τ передаётся количество тепла, определяемое уравнением

$$\delta Q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial z} s \tau, \quad (1)$$

где λ коэффициент теплопроводности, $\partial T / \partial z$ – градиент температуры в направлении теплового потока. Отрицательный знак указывает, что поток тепла направлен в сторону понижения температуры. Применительно к песчаной или водной поверхности в дневное время он направлен из воздуха в среду, в ночное время в отсутствие источника тепла, наоборот, из среды в воздух.

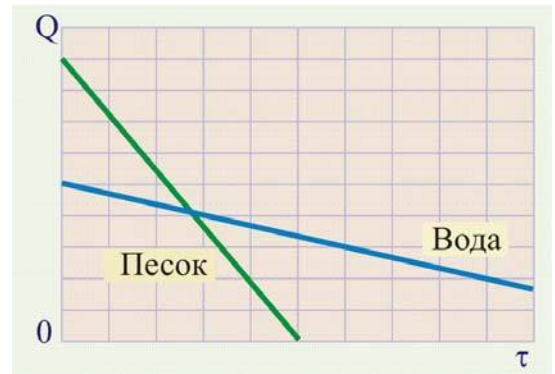
2. Уравнение (1) показывает, что при прочих равных условиях количество получаемого или отдаваемого тепла зависит от коэффициента теплопроводности среды. Песок обладает коэффициентом теплопроводности $\lambda_1 \cong 0,03$ Вт/(м·К), а вода – $\lambda_2 \cong 0,54$ Вт/(м·К). Теплопроводность воды в 18 раз выше, чем у песка.

3. Количество тепла, необходимое для изменения температуры единицы массы вещества, определяется уравнением

$$Q_{1,2} = m \int_{T_1}^{T_2} c dT. \quad (2)$$

Как уже отмечалось в предыдущих задачах, удельная теплоёмкость воды $c_1 \cong 4200 \text{ Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$, в то время как для песка $c_2 \cong 796 \text{ Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$, т.е. удельная теплоёмкость воды более чем в 5 раз выше.

4. Таким образом единичные объёмы песка будут нагреваться быстрее чем объёмы воды, но и более быстро будут отдавать тепло воздуху. На рисунке приведена качественная зависимость количество отдаваемого тепла от времени.



Пример № 48. На глубине $h = 1000 \text{ м}$ производится подводный взрыв. Масса взрывчатого вещества $m = 10 \text{ кг}$, энергия, освобождающаяся при взрыве $1 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ вещества равна $\sigma = 4 \cdot 10^3 \text{ Дж}$. Оценить максимальный радиус образовавшейся при взрыве газовой полости.

Решение

1. Взрыв, с позиций термодинамики, представляет собой переход вещества из твёрдого состояния в газообразное, причём внутренняя энергия, высвобождающаяся при взрыве расходуется на работу против сил гидростатического давления и на превращение окружающей воды в пар.

2. Ввиду большой теплоёмкости воды $c \cong 4200 \text{ Дж}/\text{кг}\cdot\text{К}$ и большого значения удельной теплоты парообразования $r \cong 2,256 \cdot 10^6 \text{ Дж}/\text{кг}$ за время взрыва большое количество воды не успевает прогреться до температуры кипения и перейти в парообразное состояние.

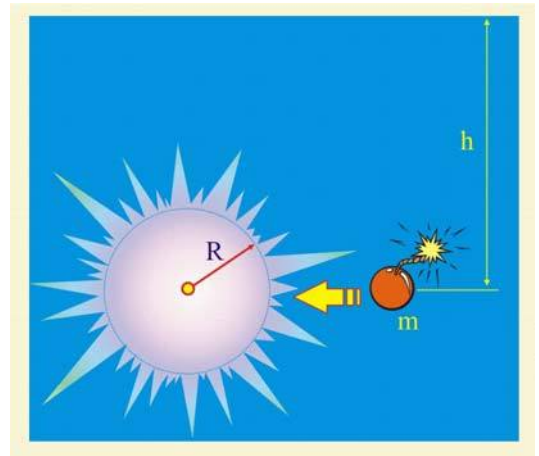
3. Первое начало термодинамики, таким образом, можно записать считая, что вся выделяемая при подводном взрыве энергия будет расходоваться на образование газонаполненной сферической поверхности конечным радиусом R_i

$$Q = p(V_2 - V_1) \cong pV_2, \quad m\sigma = \rho gh \frac{4}{3} \pi R_i^3, \quad (1)$$

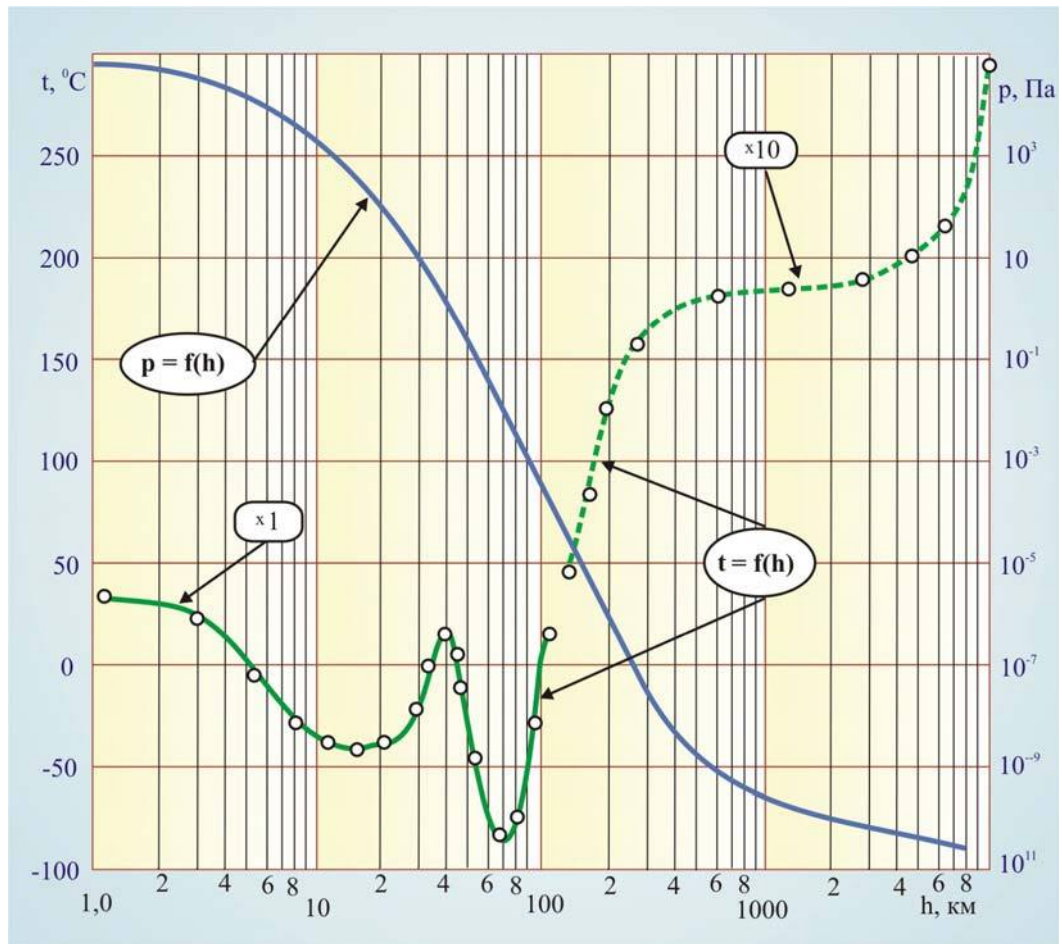
где $\sigma = \sigma \cdot 10^3$ – энергия, освобождающаяся при взрыве одного кг взрывчатого вещества, $\rho \cong 1 \cdot 10^3 \text{ кг}/\text{м}^3$ – плотность воды, $p = \rho gh$ гидростатическое давление на глубине h .

4. Выразим из уравнения (1) радиус полости

$$R_i = \sqrt[3]{\frac{3m\sigma}{4\pi\rho gh}} \cong \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 10 \cdot 4 \cdot 10^6}{12,56 \cdot 10^3 \cdot 10 \cdot 10^3}} \cong 1 \text{ м}. \quad (2)$$



Пример № 49. На рисунке представлена зависимость, показывающая изменение температуры воздуха в градусах Цельсия от высоты над поверхностью Земли. На высоте около 90 км температура атмосферы составляет $t \cong -60^\circ\text{C}$, начиная с высоты 100 км, температура, практически линейно, увеличивается, достигая на 200 км высоте нескольких сотен градусов выше нуля. В этой связи возникает ряд вопросов. Во – первых, почему космические аппараты, находящиеся на высоких орбитах не страдают от перегрева? Во – вторых, почему космические объекты интенсивно нагреваются и сгорают именно в тех слоях атмосферы, где температуры низкие?



1. Определим атмосферное давление на высотах $h_1 = 25$ км и $h_2 = 250$ км, воспользовавшись барометрической формулой

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{\mu gh}{RT}\right). \quad (1)$$

$$p_1 = 1 \cdot 10^5 \exp\left(-\frac{30 \cdot 10^{-3} \cdot 10 \cdot 25 \cdot 10^3}{8,3 \cdot 223}\right) \cong 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ Па}. \quad (2)$$

$$p_2 = 1 \cdot 10^5 \exp\left(-\frac{30 \cdot 10^{-3} \cdot 10 \cdot 250 \cdot 10^3}{8,3 \cdot 400}\right) \cong 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ Па}. \quad (3)$$

2. Определим концентрацию молекул воздуха на анализируемых высотах

$$n = \frac{p}{k_B T}, \quad n_1 = \frac{1,7 \cdot 10^{-2}}{1,4 \cdot 10^{-23} \cdot 223} \cong 5,4 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-3}, \quad (4)$$

$$n_2 = \frac{1,5 \cdot 10^{-5}}{1,4 \cdot 10^{-23} \cdot 400} \cong 2,6 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-3}.$$

3. Число молекул в единице объёма, таким образом, отличается более чем в 2000 раз. Другими словами, на больших высотах средняя скорость молекул выше, чем у поверхности Земли, но количество молекул ударяющихся о поверхность космических аппаратов мало, поэтому и температура не увеличивается ощутимо.

4. Сравним средние квадратичные скорости молекул

$$\langle v_1 \rangle = \sqrt{\frac{3RT_1}{\mu}}, \quad \langle v_2 \rangle = \sqrt{\frac{3RT_2}{\mu}}, \quad \frac{\langle v_2 \rangle}{\langle v_1 \rangle} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} \cong 1,33. \quad (5)$$

Как видно, скорости молекул отличаются незначительно по сравнению с отношением концентраций, отсюда и отмеченные особенности нагревания обшивки космических аппаратов.

5. Проведенный анализ нельзя считать точным, потому что полагалось для простоты оценки, что состав воздуха не изменяется с высотой. С увеличением высоты доля «лёгких» молекул в составе воздуха возрастает.

Пример № 50. Известно, что в момент детонации порохового заряда температура в орудийном стволе достигает величины $T_1 \cong 3000^\circ\text{C}$, а температура плавления стали $T_2 \cong 1600^\circ\text{C}$. Почему же в таком случае не расплавляется ствол?

1. Для анализа ситуации зададимся рядом геометрических и теплофизических параметров: масса порохового заряда $m = 1$ кг; диаметр ствола $d = 0,1$ м; длина активной части ствола $l = 5$ см; удельная теплота сгорания пироксилинового пороха $q = 3,78 \cdot 10^6$ Дж/кг, коэффициент теплопроводности стали $\lambda = 57$ Вт/м·К.

1. Оценим время, необходимое для создания на внутренней поверхности ствола температуры плавления стали, примем $\delta z = 1$ мм. Воспользуемся уравнением (1) задачи 2.3.47

$$\delta Q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial z} s \tau. \quad (1)$$

2. Предположим, что вся внутренняя энергия порохового заряда преобразуется в тепло, в этом случае

$$\delta Q = qm = 3,8 \cdot 10^6 \text{ Дж}. \quad (2)$$

3. Разрешим уравнение (1) относительно времени τ , приняв, что $\partial T \cong \Delta T \cong T_1 - T_2 = 1400$ К, $s = 2\pi r l \cong 6,28 \cdot 0,05 \cdot 5 \cdot 10^{-2} \cong 0,01$ м²

$$\tau = \frac{qm \delta z}{\lambda \Delta T s} \cong \frac{3,8 \cdot 10^3}{57 \cdot 1400 \cdot 0,01} \cong 4,8 \text{ с}. \quad (3)$$

4. Таким образом, для того чтобы нагреть приповерхностный слой металла ствола в области казённой части до температуры плавления стали, требуется время около 5 с, это только нагреть, а для плавления потребуется ещё дополнительное время. Время окисления порохового заряда исчисляется единицами миллисекунд.

Пример № 51. После того как вы налили чашку кофе с массой жидкости $m_1 = 150$ г при начальной температуре $T_1 = 353$ К, возникла необходимость отлучиться на некоторое время. Чтобы кофе было более горячим к вашему возвращению, когда следует добавить в него $m_2 = 20$ г молока с температурой $T_2 = 283$ К, сразу перед уходом или после возвращения?



1. Зададимся теплофизическими параметрами жидкостей: удельная теплоемкость соды $c_1 = 4200$ Дж/кг·К; теплоёмкость молока $c_2 \cong 3900$ Дж/кг·К.

2. Определим удельную теплоёмкость смеси молока и воды определим, записав дважды теплоту, необходимую для изменения температуры двух заданных жидкостей

$$Q = c_3(m_1 + m_2)\Delta T, \quad Q = (c_1 m_1 + c_2 m_2)\Delta T. \quad (1)$$

2. Приравняем правые части уравнений (1)

$$c_3(m_1 + m_2)\Delta T = (c_1 m_1 + c_2 m_2)\Delta T, \quad (2)$$

выразим далее из уравнения (2) удельную теплоёмкость смеси

$$c_3 = c_1 \frac{m_1}{m_1 + m_2} + c_2 \frac{m_2}{m_1 + m_2} \cong 4163 \text{ Дж/кг·К}. \quad (3)$$

3. Из уравнения теплового баланса определим установившуюся температуру Θ в случае добавления в кофе молока сразу перед уходом

$$c_1 m_1 (T_1 - \Theta) = c_3 m_3 (\Theta - T_2), \quad (4)$$

где $m_3 = m_1 + m_2 = 0,17$ кг,

$$\Theta = \frac{c_1 m_1 T_1 + c_3 m_3 T_2}{c_3 m_3 + c_1 m_1} \cong \frac{4200 \cdot 0,15 \cdot 353 + 4163 \cdot 0,02 \cdot 283}{4163 \cdot 0,02 + 4200 \cdot 0,15} \cong 345 \text{ К}. \quad (5)$$

4. Запишем уравнения, определяющие динамику охлаждения кофе без молока и кофе с молоком, добавленным в начале процесса охлаждения (см. задачу 2.3.47)

$$\delta Q_1 = -\lambda \frac{\partial T_1}{\partial z} \tau_1, \quad \delta Q_2 = -\lambda \frac{\partial T_2}{\partial z} \tau_2, \quad (6)$$

где $\partial T_1 \cong (T_1 - T_3)$, $\partial T_2 \cong (\Theta - T_3)$, τ_1 – время охлаждения «простого» кофе, τ_2 – время охлаждения кофе с молоком. Поскольку $\delta Q_1 = \delta Q_2$, то приравняв правые части уравнений, можно найти отношение времён охлаждения, например до $T_3 = 300$ K

$$\frac{\tau_2}{\tau_1} = \frac{T_1 - T_3}{\Theta - T_3} \cong \frac{53}{45} \cong 1,18. \quad (7)$$

5. Таким образом, более целесообразно, перед уходом добавить холодное молоко в горячий кофе, т.е. подвергнуть охлаждению смесь.

Пример № 52. Может ли теплоёмкость идеального газа быть отрицательной?

1. Элементарное количество теплоты δQ , сообщаемое термодинамической системе для изменения его температуры от T до $T + dT$, определяется известным уравнением

$$\delta Q = C dT, \Rightarrow C = \frac{\delta Q}{dT}, \quad (1)$$

т.е. теплоёмкость численно равна количеству теплоты, которое нужно сообщить термодинамической системе, в данном случае, идеальному газу, чтобы изменить её температуру на 1 K.

2. Первое начала термодинамики позволяет уравнение (1) переписать следующим образом

$$C = \frac{\delta U + p dV}{dT} = \frac{C_v dT + \frac{vRT}{V} dV}{dT} = \quad (2)$$

$$= \frac{C_v}{vR} \frac{T}{dT} + \frac{dV}{V}$$

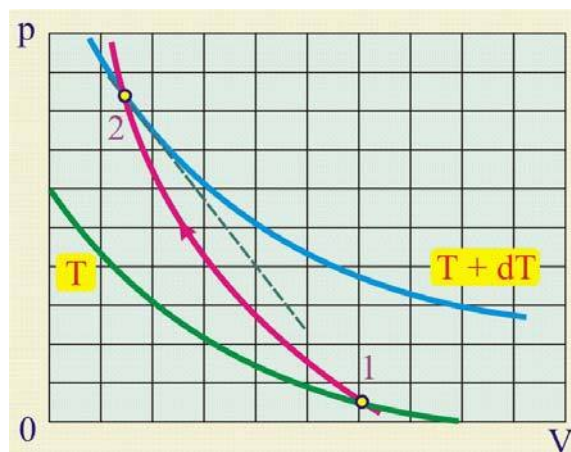
$$C = \frac{iR\mu}{2\mu mR} \frac{T}{dT} + \frac{dV}{V} = \frac{i}{2m} \frac{T}{dT} + \frac{dV}{V}. \quad (3)$$

3. Все величины, входящие в левое слагаемое $\{i, m, T\}$ не могут быть отрицательными величинами, следовательно, теплоёмкость может быть отрицательной при условии

$$\frac{i}{2m} \frac{T}{dT} \leq -\frac{dV}{V}, \quad (4)$$

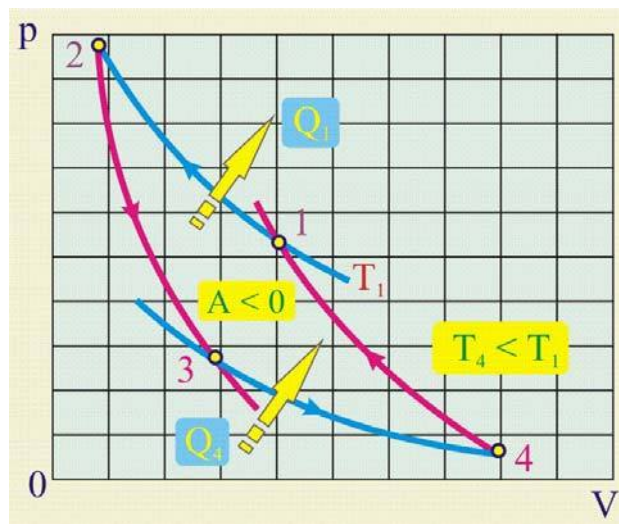
таким образом, при $dT > 0$ изменение объёма должно быть отрицательным, т.е. при увеличении температуры объём должен уменьшаться.

4. На p, V – диаграмме приведены две изотермы соответствующие температурам T и $T + dT$ и адиабата, пересекающая начальную и конечную точки. Если изменить состояние газа адиабатически, то температура возрастёт на dT , а объём уменьшится на dV , при этом $\delta Q = 0$, следовательно $C = 0$. При переводе газа из состояния 1 в состояние 2 по линии круче изотермы, но положе адиабаты будет иметь место отрицательная теплоёмкость.



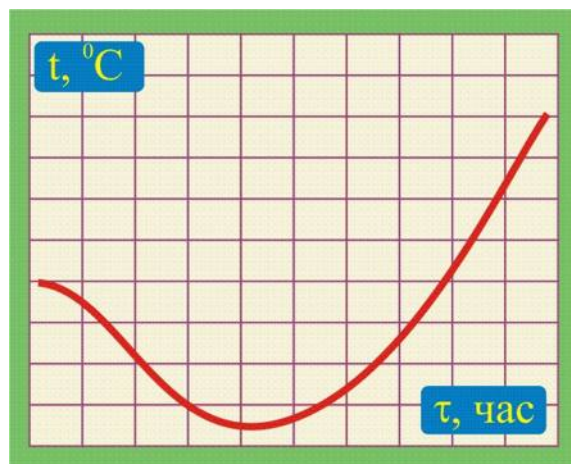
Пример № 53. Можно ли охладить закрытое помещение, открыв дверцы холодильника?

1. Холодильник с позиций термодинамики представляет собой тепловую машину с коэффициентом полезного действия меньше единицы $\eta < 1$. В холодильной машине за счёт внешней механической работы теплота передаётся от тела с меньшей температурой телу с более высокой температурой. Идеальная холодильная машина работает по обращённому циклу Карно, когда перенос тепла происходит за счёт внешней работы. Непременной составной частью современных холодильников является компрессор с электрическим приводом, предназначенным для совершения работы. Электродвигатель и компрессор имеют механические вращающиеся части, естественно с трением, и обладают определённым электрическим сопротивлением, которое является причиной преобразование электрической энергии в тепло.



2. Если двери холодильника открыть, то сначала температура в комнате начнёт падать за счёт того, что находящиеся в холодильнике продукты будут охлаждать окружающее пространство. Параллельно с этим процессом электродвигатель, испаритель и компрессор, имеющие более высокую температуру будут нагревать воздух в комнате. В какой то момент времени, когда температура внутри холодильника повысится, наступит динамическое равновесие. Но это не надолго. При открытой двери электродвигатель и компрессор будут работать непрерывно, стараясь, как им и положено по штату, снизить температуру в холодильной камере до установленного терморегулятором уровня. Другими словами холодильник превратится в нагреватель и температура в комнате станет увеличиваться.

3. Аналогичный эффект имеет место при установке в комнате кондиционера не сообщаемого с атмосферой. Прекрасно нагревается сам и греет комнату.



Пример № 54. Почему пороха нецелесообразно использовать в качестве топлива, а бензином самого высокого качества нельзя заменить взрывчатое вещество в снарядах?

1. Эффективность топлива определяется, прежде всего, удельной теплотой сгорания, т.е. количеством тепловой энергии извлекаемой из единицы массы того или иного вещества. Авиационный бензин имеет удельную теплоту сгорания $q_1 = 44400$ кДж/кг, автомобильный бензин $q_2 = 44000$ кДж/кг, дизельное топливо $q_3 = 42700$ кДж/кг, порох пироксилиновый $q_4 = 3780$ кДж/кг, порох дымный $q_5 = 5020$ кДж/кг. Таким образом, отношение удельной теплоты сгорания автомобильного бензина к удельной теплоте сгорания дымного пороха составит

$$\zeta = \frac{q_2}{q_5} \cong \frac{4,44 \cdot 10^7}{5 \cdot 10^3} \cong 8880. \quad (1)$$

Другими словами единица массы бензина выделяет в ζ раз больше тепла, чем единица массы дымного пороха.

2. Кроме того, конструкция современных тепловых двигателей такова, что тепловая энергия даже относительно медленно сгорающих жидких сортов топлив не может быть эффективно использована. Вследствие этого КПД самых совершенных двигателей внутреннего сгорания не превышает 40%, а 60% неиспользованного тепла принимает на себя блок цилиндров, коллектор,

глушитель и специальная система охлаждения и, в конечном счёте, окружающая среда. В этой связи, пороха, сгорающие на несколько порядков быстрее, использовать в качестве топлива ещё более нецелесообразно.

3. Бензином нельзя заменить порох потому, что реакция окисления жидких топлив протекает только в кислородной среде, порох же в своём составе содержит кислород в количестве, достаточном для взрывообразного протекания реакции горения.

Пример № 55. *Ценители сауны могут в течение нескольких минут находиться при температуре воздуха превышающей 100 °С, в то время, как ни у кого даже мысли не возникает специально сунуть палец в кипящую воду, хотя температура воды меньше чем в сауне. Почему ощущения от одной и той же температуры столь различны?*

1. Процесс передачи тепла средой человеческому телу в оценочном варианте можно описать уравнениями теплопроводности и теплопередачи

$$\delta Q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial z} s \tau, \quad \delta Q = m \int_{T_1}^{T_2} c(T) dT \quad (1)$$

где λ – коэффициент теплопроводности, $\partial T / \partial z$ – градиент температуры, s – площадь, τ – время, c – удельная теплоёмкость среды.

2. Рассмотрим два варианта теплообмена: в первом случае с кожей человека контактирует вода, во втором – воздух. Сравним коэффициенты теплопроводности и удельной теплоёмкости

$$\frac{\lambda_{\text{воды}}}{\lambda_{\text{воздуха}}} \cong \frac{0,54}{0,008} \cong 67,5; \quad \frac{c_{\text{воды}}}{c_{\text{воздуха}}} \cong \frac{4200}{1,009} \cong 4200. \quad (2)$$

При прочих равных условиях единица площади кожи при контакте с водой получит в 67,5 раз больше тепла, отсюда и эффект.

5. Второе начало термодинамики

5.1. О тепловых машинах и Perpetuum mobile

За долго до наступления новой эры своё отношение к проблеме вечного движения и к проблеме неисчерпаемых источников энергии высказывали своё отношение древние мыслители. За пятьсот лет до рождения Христова греческий философ Анаксагор был уверен что: «Ничто не может стать чем-то иным, и ничто не может быть уничтожено». Были и более агрессивные высказывания, например, Эмпедокл из Акраганта (490 – 430 гг. до н.э.) считал, что «только сумасшедшие могут полагать, что в мире может начаться нечто, чего никогда не было, либо то, что есть, может пройти или исчезнуть бесследно». Несмотря на советы древних мудрецов, процесс поиска принципов и устройств для извлечения «вечной» энергии продолжается без видимых успехов до настоящего времени. Оказалось, что открытие новых физических законов и явлений неминуемо приводит к новым всплескам активности энтузиастов Perpetuum mobile. Как правило, идеи вечного движения возникают на почве незнания или неверного толкования естественнонаучных представлений об окружающем мире.

До появления научно обоснованных понятий силы, энергии, работы, тепла казалось, что создать вечно движущуюся машину представляет чисто инженерную задачу. Представлялось, что для реализации вожденной идеи достаточно всего лишь правильно подобрать элементы аппарата и соединить их в звенья. Однако открытие законов сохранения, прежде всего, импульса и энергии, несколько поумерило пыл романтиков дармовой энергии, но на время. После некоторой адаптации, процесс запускался снова. В этой связи уместно вспомнить исторические факты, связанные с энергетическими проблемами человечества.

Когда между просвещенными людьми возникают споры об исключительности человека в этом мире, то сторонники его «царствующего» положения, как один из основных аргументов в пользу своей точки зрения приводят факты, касающиеся его умения использовать различные виды энергии. Всю историю цивилизации можно рассматривать как историю освоения различных источников энергии и историю борьбы за их обладание. Войны на нашей планете в конечном счете были обусловлены желанием владеть тем или иным энергетическим ресурсом.

Необходимость введения понятия «энергия» впервые возникла в физике. Под энергией в физике понимается всякое изменение в свойствах материи как вещества, так и разного рода полей, дающее возможность производить работу. Уравнение энергии, связанной с механическим движением, получается при математическом преобразовании уравнения второго закона Ньютона для материальной точки:

$$\sum_{i=1}^{i=n} \vec{F}_i = m\vec{a}, \quad (5.1)$$

где m – масса точки; $\vec{a}$ – вектор ускорения; $\sum_{i=1}^{i=n} \vec{F}_i$ – геометрическая сумма действующих на точку сил.

Выразим вектор ускорения через вектор скорости:



Рис. 5.1. Ньютон

$$\sum_{i=1}^{i=n} \vec{F}_i = m \frac{d\vec{v}}{dt}. \quad (5.2)$$

Умножим далее скалярно правую и левую части последнего уравнения на бесконечно малое перемещение точки $d\vec{r}$:

$$\sum_{i=1}^{i=n} \vec{F}_i d\vec{r} = m \frac{d\vec{v}}{dt} d\vec{r}. \quad (5.3)$$

Величина $d\vec{r}/dt$ представляет собой вектор скорости $\vec{v}$, что позволяет уравнение (5.3) переписать в виде

$$\sum_{i=1}^{i=n} \vec{F}_i d\vec{r} = m \vec{v} d\vec{v}. \quad (5.4)$$

Если известны пределы изменения положения точки за конечный промежуток времени и скорости, то уравнение (5.4) можно проинтегрировать:

$$\int_{\vec{r}_1}^{\vec{r}_2} \sum_{i=1}^{i=n} \vec{F}_i d\vec{r} = \int_{\vec{v}_1}^{\vec{v}_2} m \vec{v} d\vec{v}. \quad (5.5)$$

Левая часть уравнения (5.5) представляет собой работу, производимую силой на заданном перемещении точки $1 \rightarrow 2$:

$$\int_{\vec{r}_1}^{\vec{r}_2} \sum_{i=1}^{i=n} \vec{F}_i d\vec{r} = A_{1 \rightarrow 2}. \quad (5.6)$$

Правый интеграл уравнения (5.5) является, по сути, разностью двух величин:

$$\int_{\vec{v}_1}^{\vec{v}_2} m \vec{v} d\vec{v} = \frac{m v_2^2}{2} - \frac{m v_1^2}{2} = K_2 - K_1, \quad (5.7)$$

т. е. разностью кинетических энергий в начальном и конечном положении исследуемой точки. Уравнение (5.7) является математическим уравнением теоремы об изменении кинетической энергии, которая может быть сформулирована следующим образом. **Изменение кинетической энергии материальной точки на конечном перемещении количественно равно работе, производимой действующими на точку силами на том же перемещении.**

Кинетическая энергия, являющаяся энергией движения, оказалась в механике не единственной. Рассмотрим такой пример: по наклоненной под углом α к горизонту гладкой (без трения) плоскости поднимают тело массой m (рис. 5.2), сообщая ему в начальный момент времени скорость v_0 .

Поднявшись в верхнюю точку плоскости, шар останавливается, но энергия его не становится равной нулю, потому что начальная кинетическая энергия расходуется на совершение работы против силы тяжести. Оказавшись на высоте H , шар стал обладать потенциальной энергией, которая возникла вследствие взаимодействия с Землей. Если шар подтолкнуть со ступеньки, то он, двигаясь вниз по наклонной плоскости, в конце спуска в случае отсутствия сопротивления со стороны воздуха и трения приобретет скорость v_0 . Для этого, во многом идеализированного случая справедлив закон сохранения механической энергии, который математически записывается следующим образом:

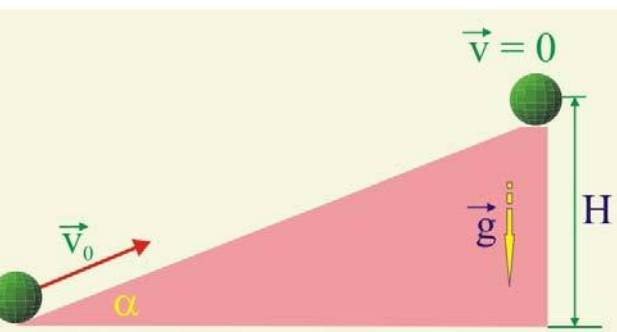


Рис. 5.2. Движение тела по наклонной плоскости

$$K + \Pi = \text{const}, \quad (5.8)$$

т. е. сумма кинетической и потенциальной энергии для консервативной механической системы остается постоянной. Естественно, что для реального случая, когда будут действовать силы сопротивления со стороны среды, в которой протекает движение и силы трения, в

уравнении (5.8) необходимо учесть работу, производимую против этих сил.

Таким образом, изменение энергии может проявляться как изменение состояния движения (кинетическая энергия), как изменение взаимного положения частей данной системы или ее расположения по отношению к другим телам (потенциальная энергия).

Позже было обнаружено, что этот закон универсален, он управляет всеми известными в настоящее время процессами в природе. Наш соотечественник Михаил Васильевич Ломоносов (1711–1765) опубликовал в 1745 г. работу «*Размышления о причинах тепла и холода*», в которой в самом общем виде сформулировал закон сохранения энергии. Эта работа М.В. Ломоносова была высоко оценена Леонардом Эйлером (1707–1783), который писал: «Все сии сочинения не токмо хороши, но и превосходны, ибо изъясняют химические и физические материи самые нужные и трудные, кои совсем неизвестны и невозможны были к использованию».

Исключений из этого фундаментального закона не существует. Энергия является универсальной величиной, значение которой для рассматриваемого объекта не меняется при любых его превращениях: механических, физических, химических, молекулярных, атомных и даже ядерных. Ричард Фейнман в своих знаменитых лекциях по физике проводит аналогию между законом сохранения энергии и путешествием черного слона по шахматной доске: как бы ни развивалась партия, сколько бы ни было произведено ходов, слон все равно окажется на черной клетке. Сохранение энергии наблюдается в электрических, магнитных и тепловых процессах. До настоящего времени неоднократные попытки обнаружить некорректность этого закона не увенчались успехом. Показательным примером таких попыток является случай с уравнениями Джеймса Клеппера Максвелла, являющимися основой всей современной электродинамики. Уравнения, в частности, описывали процесс преобразования электрического поля в магнитное. Оказалось, что уравнения с позиций закона сохранения энергии некорректны.

Если конденсатор C подключить к источнику электрического напряжения ε , то в нем накопится энергия электрического поля (рис. 5.4):

$$W_э = \frac{CU^2}{2}. \quad (5.9)$$

При замыкании конденсатора на катушку с индуктивностью L конденсатор начнет разряжаться и электрическая энергия будет преобразовываться в энергию магнитного поля:

$$W_м = \frac{Li^2}{2}. \quad (5.10)$$

Уравнения Максвелла демонстрировали неравенство начальной энергии электрического поля энергии магнитного поля. Согласно существующим в XIX веке традициям, за такие вольности следовало критиковать. Патриарх немецкой электродинамики Гельмгольц (1821–1894) был озадачен выпадом молодого англичанина и принял решение поставить Максвелла на место. Он поручил своему аспиранту Герцу доказать экспериментально, что уравнения не годны в принципе, так как они ставят под сомнение закон сохранения энергии.

Гению эксперимента Генриху Герцу (1857–1894) удалось показать обратное: закон сохранения энергии выполняется и в этом случае. Попросту при анализе процессов не учитывалась энергия, уносимая в окружающее пространство электромагнитными волнами. Таким образом, при попытке уличить Максвелла были открыты электромагнитные волны, которые, как оказалось, могут распространяться в пустоте со скоростью света.

Понятие «энергия» в его теперешнем обиходном смысле возникло около 120 лет на-



Рис. 5.3. М.В. Ломоносов

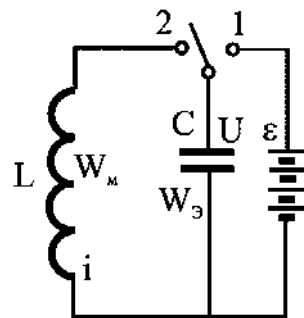


Рис. 5.4. Колебательный контур

зад. Процесс становления понятия можно разделить на несколько характерных периодов.

Первый период начался с незапамятных времен и продолжался до V–VII вв. н. э., когда человек обходился собственной мускульной силой и мускульной силой животных, источником которой являлась пища, т. е. химическая энергия растительного и животного происхождения. Кроме того, использовалась пока еще не осознанная до конца тепловая энергия, получаемая от Солнца и открытого огня.

Второй период, охватывавший VIII–XIII вв., ознаменовался изобретением водяного колеса и ветряных крыльев. Часть полезной работы стала выполняться за счет преобразования энергии ветра и воды. На рис. 5.5 приведен рисунок Леонардо да Винчи (1452–1519) прототипа паровой турбины.

Третий период часто в популярной литературе называют периодом «огненной силы». Человек научился использовать в своих целях энергию невозобновляемых источников. Этот период является наиболее динамичным из всех. Изобретение тепловых машин, нашествие которых на человечество продолжается и теперь, постоянно изменяло уровень потребляемых энергий. Доступность ископаемого сырья и его относительная дешевизна, можно сказать, избаловали человечество, которое мало заботилось о совершенстве своих энергетических машин.

Четвертый период начался в 1943 г., когда очередь дошла до атомной энергии. Третий и четвертый периоды в настоящее время протекают одновременно.

Прогнозируется наступление пятого периода, когда ядерная энергетика перерастет лабораторный и бомбовый возраст.

Длительное время энергия, мощность и работа не выделялись в самостоятельные понятия. Использовалась универсальная величина – «сила». Отголоском этого периода стали мощность, измеряемая в лошадиных силах, и электродвижущая сила в электричестве.

По мере освоения новых источников понятие силы стало употребляться все чаще и чаще, особенно при характеристике «движущей силы огня». В тепловых машинах происходило преобразование тепловой энергии в механическую работу (рис. 5.6). Для таких процессов закон сохранения энергии был записан в виде первого начала термодинамики.

Идея использования энергии пара была впервые реализована Томасом Севери (1650–1715), который изобрел паровой насос (схема насоса приведена на рис. 5.6, слева). Водоподъемная установка по большому счету еще не была тепловой машиной, в ней не было движущихся частей, кроме клапанов 6, 7. Насос Севери состоял из камеры насоса 1, парового котла 2, кранов 3, 4, верхнего резервуара 5, нагнетательного клапана 6 и всасывающего клапана 7.

В 1705–1706 гг. английским кузнецом Ньюкоменом была реализована пароатмосферная машина (рис. 5.6, справа), в конструкции которой впервые присутствовал поршень. Принцип действия машины Ньюкомена

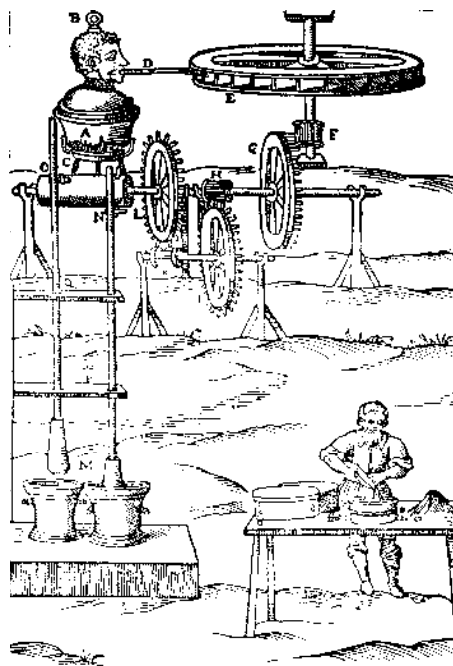


Рис. 5.5. Турбина Леонардо [30]

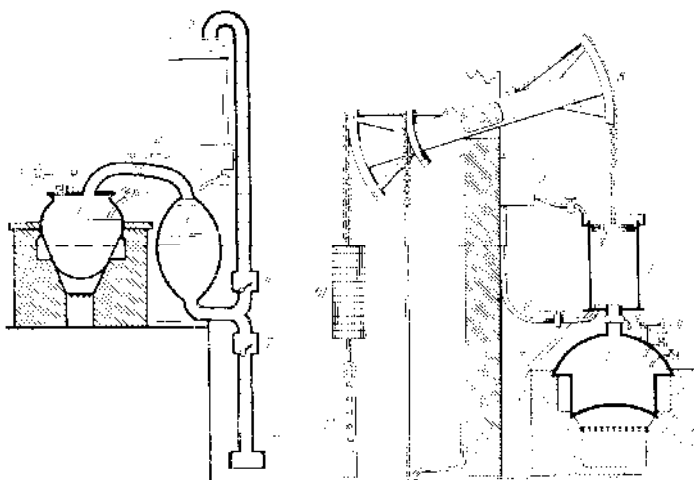


Рис. 5.6. Использование энергии пара

состоял в следующем: внутри цилиндра 2 был помещен подвижный поршень 3, связанный с балансирам 8, противоположный конец балансира соединялся со штангами водоотливного насоса. Пар поступал во внутренний объем цилиндра из котла 1 и при открытом кране поднимал поршень. При достижении поршнем верхней точки кран закрывался. Пар охлаждался водой, конденсировался, перемещая поршень в начальное положение, обеспечивая вращение балансира.

В 1763 г. шахтмейстер Колывано-Воскресенских заводов И.И. Ползунов (1728–1766) представил проект парового двигателя мощностью 1,8 л. с. Машина изобретателя отличалась от существующих ранее тем, что была предназначена не только для подъема воды из шахт. В ее конструкции гениальным русским изобретателем были заложены свойства, позволяющие использовать ее в нескольких технологических процессах.

На рис. 5.7 показана схема паросиловой заводской установки для привода воздуходушных мехов. Это была уже машина непрерывного действия, что достигалось использованием двух цилиндров. Поршни, помещенные в цилиндры, движутся встречно, передавая поочередно движение на общий вал. И.И. Ползуновым был впервые использован принцип сложения движений, который заложил основы конструкций современных двигателей внутреннего сгорания.

В машине И.И. Ползунова пар из котла подавался в один из двух цилиндров, поднимая их в крайнее верхнее положение, после чего в цилиндр впрыскивалась холодная вода, пар конденсировался и под воздействием атмосферного давления опускался, в то время как в другом цилиндре поршень под давлением пара поднимался. Система шкивов передавала движение от поршней к приводному валу и насосам, нагнетающим охлаждающую воду в рабочее пространство цилиндров.

И.И. Ползунов родился в семье солдата, происходившего родом из крестьян. Юного Ползунова определили вначале в словесную школу г. Екатеринбурга, но в 1738 г. перевели в арифметическую школу, закончив которую будущий изобретатель получил направление на работу учетчиком на металлургические заводы г. Барнаула. При заводах работала научно-техническая библиотека, где он занимался самообразованием в области механики и теплотехники. В Барнауле он подробно изучил теорию тепла М.В. Ломоносова.

Проекты И.И. Ползунова, несмотря на их практическую значимость и научную ценность, длительное время «путешествовали» от столоначальника к столоначальнику. Не очень грамотные, но спесивые чиновники долгое время отказывались верить, что русский самоучка может конкурировать с именитыми европейскими изобретателями. Некто Шталлер, ознакомившись с проектом Ползунова и отдав должное его оригинальности, не рекомендовал его реализацию.

Великий русский изобретатель не дожидаясь испытаний своей машины. Она была построена в 1776 г. и в августе этого же года введена в эксплуатацию, а И.И. Ползунов скончался от скоротечной чахотки в мае.

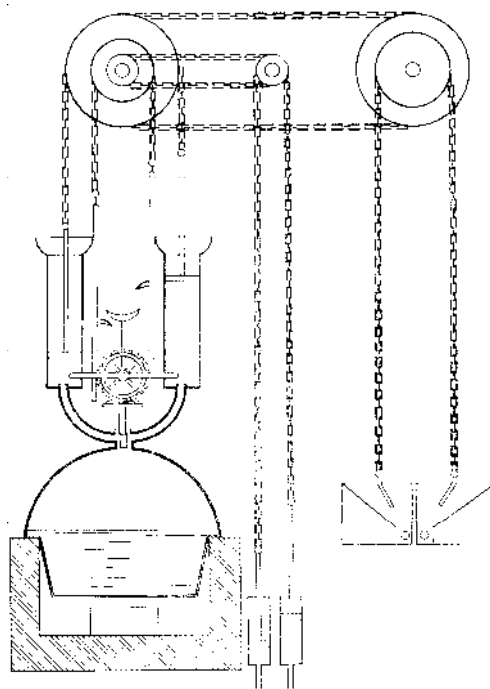


Рис. 5.7. Паросиловая машина И.И. Ползунова

Джеймс Уатт (1736–1819) работал механиком в университете г. Глазго, где открыл мастерскую по ремонту и изготовлению точных приборов. Уатта заинтересовали энергетические возможности пара. Он выполнил серию измерений теплофизических характеристик пара, получив зависимость давления насыщенных паров от температуры, точность которой удовлетворяет современным требованиям.



Рис. 4.8. Джс. Уатт

Выполняя заказ одного из клиентов-заводчиков по усовершенствованию парового насоса Ньюкомена, он пришел к выводу о необходимости поддерживать цилиндр двигателя горячим. Идея была воплощена в модель, с которой Уатт провел серию экспериментов, постоянно внося изменения в свою конструкцию. В 1768 г. Уатт при финансовой поддержке владельца одного из заводов Рабака подал заявление о выдаче патента на «способы уменьшения потребления пара и вследствие этого – топлива». Патент был получен в 1769 г. спустя шесть лет после создания проекта И.И. Ползуновым. Первый вариант реализации проекта был неудачным вследствие погрешностей изготовления отдельных деталей. Машина (рис. 5.9) была доведена до кондиции только в 1774 г.

Устройства, использующие энергию пара, с развитием машинной индустрии появились и на транспорте. В этом была острая необходимость. В качестве подтверждения такой необходимости можно привести данные о внешнеторговых перевозках в Англии.

В 1700 г. общий тоннаж судов, покинувших порты Туманного Альбиона, составила 317 тыс. т, в 1751 г. эта цифра увеличилась до 661 тыс. т, в 1800 г. – до 1924 тыс. т. За десятилетие (с 1790 по 1800 гг.) объем импорта Великобритании возрос на 73%, экспорта – на 95%, при этом тоннаж торгового морского флота возрос на 26%. Аналогичная ситуация складывалась и в сфере сухопутных перевозок.

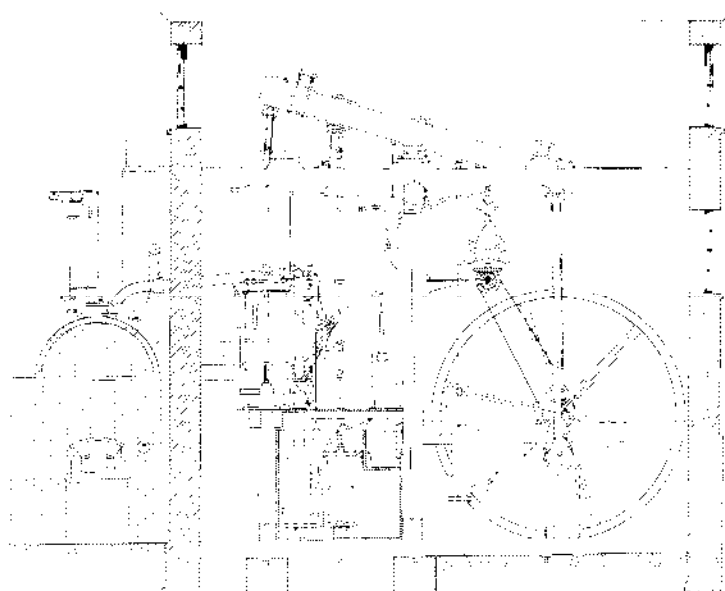


Рис. 4.9. Машина Джс. Уатта

Начало XIX в. характеризуется появлением большого числа научно-технических работ, направленных на создание силовых устройств, предназначенных для использования на транспорте. Опыт эксплуатации в Европе машины Дж. Уатта вселял в энтузиастов оптимизм и уверенность в перспективах.

В 1763 г. французский инженер Н.Ж. Кюньо построил самодвижущуюся тележку для перевозки артиллерийских снарядов. Машина была периодическиго действия. Она работала 12 минут, а потом на 15 минут останавливалась (рис. 5.10).

Усовершенствованный вариант повозки Н.Ж. Кюньо решил испытать на улицах Парижа. В ходе эксперимента обнаружилось, что нет возможности управлять устройством: оно двигалось толь-

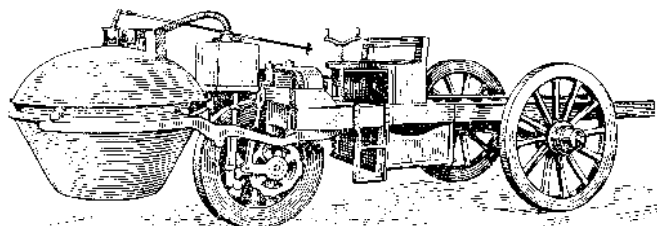


Рис. 5.10. Паровая повозка Н.Ж. Кюньо [30]

ко прямо. Повозка налетела на стену и разрушила ее, наделав немало шума среди обывателей. Работы по усовершенствованию машины были запрещены.

В Англии транспортной проблемой занялся Уильям Мердок, ученик Дж. Уатта, но предложенная им конструкция далее лабораторных испытаний не пошла. Первый успешный опыт постройки и эксплуатации паровоза предпринял Р. Тревитик, который в 1803–1804 гг. прилюдно испытывал свое детище (рис. 5.11).

Паровоз Тревитика мог одновременно по железной дороге перевозить 10 т груза и 70 пассажиров на расстояние около 19 км со скоростью 10 км/ч. Исключительно в рек-
ламных целях Р. Тревитик в Лондоне построил кольцевую железную дорогу, по которой со скоростью 35 км/ч катал любопытствующих. Но случилось так, что вследствие поломки путей паровоз перевернулся. Катать пассажиров запретили, энтузиаст паровозостроения понес значительные финансовые убытки.

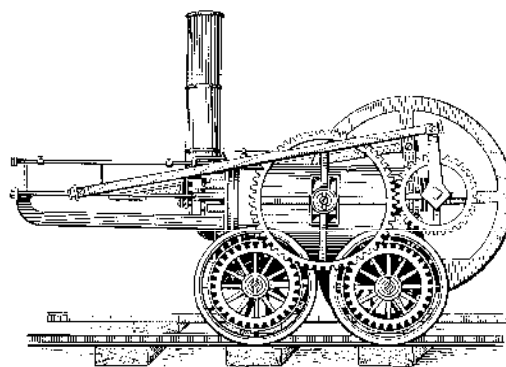


Рис. 5.11. Первый паровоз Тревитика [30]



Рис. 5.12. Ефим Черепанов

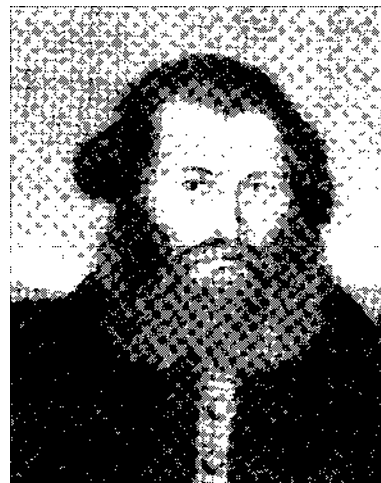


Рис. 5.13. Мирон Черепанов

Первый паровоз в России был построен в 1834 г. крепостными механиками отцом и сыном Черепановыми – Ефимом Алексеевичем (1774–1842) и Мироном Ефимовичем (1803–1849).

Паровоз Черепановых, крепостных заводчика Демидова, перемещал состав весом до 3,3 т со скоростью 16 км/ч (рис. 5.14). За изобретение машины Ефиму Алексеевичу была дана вольная. За время своей работы на заводах Нижнего Тагила Черепановыми были построены 20 паровых машин мощностью от 2 до 60 л. с. Свой паровоз Черепановы пустили по чугунным рельсам от медного рудника до завода. Однако и в те времена технические новинки собственных Невтонов приживались плохо. Паровоз Черепановых после испытаний перестал использоваться.

Описанные выше технические шедевры своего времени, с современных позиций обладали весьма скромными характеристиками, их коэффициент полезного действия был существенно меньше 10 %. Появление новых конструкций паровых машин с более вы-

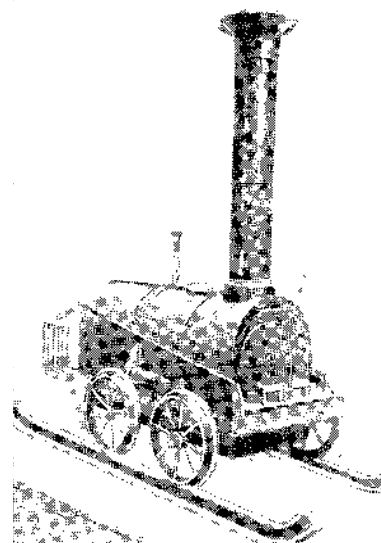


Рис. 5.14. Паровоз Черепановых

сокими техническими характеристиками у некоторых энтузиастов Perpetuum mobile вызвало иллюзию возможности построения абсолютно совершенных аппаратов, причём формулировка универсального закона сохранения энергии: **при всех процессах преобразования энергии сумма всех видов энергии, участвующих в данном процессе, должна оставаться неизменной**, не допускала возможности получения энергии из ничего, однако оставляла прозрачную лазейку создания совершенного устройства, позволяющего осуществлять идеальное преобразование одного вида энергии в другой.

Споры о вечных двигателях вели не только дилетанты, своё неоднозначное отношение к этой категории физических и философских проблем высказывали и известные учёные. Так, например, в «Физическом словаре» Геллера, изданном в 1833 г. [15] в просвещенной Германии говорится о двух типах обсуждаемых аппаратов.

К первому типу относятся, так называемые физические вечные двигатели механического принципа, потом к ним стали относить устройства, использующие электрические и магнитные явления. Основной идеей таких машин было использование тех или иных физических явлений и законов, закона гравитации, закона Архимеда, капиллярных явлений, закона электромагнитной индукции и т.п.

Ко второму типу Геллер относил аппараты, использующие при своей работе циклически повторяющиеся природные явления и принципы небесной механики.

В первой половине XIX в., когда классическая физика продемонстрировала свою значимость для развития цивилизации, стало ясно, от законов сохранения не отмахнуться. Получать энергию из ничего не представляется возможным. Об этом высказывались недвусмысленно. Немецкий физик Иоганн Фон Поппе из Тюбингена по этому поводу писал [15]: «В течение уже нескольких столетий существуют механики, правда, с не слишком глубокими пониманиями, затрачивающие невероятные усилия на изобретение Perpetuum mobile, которые представляются химерой, способных завести в трясину безысходности многих людей. Действительно, если мы будем понимать под этим объект, который всё время, без подвода энергии извне, находится в непрерывном движении, а значит, не подвержен обычной земной бренности, то каждый разумный человек сразу уяснит себе, что такая вещь не может существовать на свете. Однако, если же называть вечным двигателем машину, которая при своей работе способна беспрестанно восстанавливать первопричину своего непрерывного движения, т.е. машину, в которой сила, вызывающая движение, действует непрерывно и без какого бы то ни было внешнего влияния вплоть до момента, пока эта машина не остановится сама, из-за собственного износа (насильственная остановка не принимается во внимание), то изобретение такой машины, хотя и затруднительно, но, по мнению наших крупнейших учёных, является делом вполне возможным».

Несмотря на многочисленные попытки определить, где и когда появилась первая идея создания вечного двигателя, вопрос, как говорится, остался открытым. Принято считать, что первые упоминания о подобном аппарате встретились в стихах индийского поэта, физика, математика и астронома Бахаскары, а так же в арабских рукописях, датируемым XVI в. Но не факт, что индусы и арабы были действительно первыми. Дело в том, что с приходом в Европу, да и не только, христианства многочисленные труды язычников, таких как Демокрит, Фалес Милетский, Пифагор, Архимед, Птолемей и др. были физически и морально уничтожены. В средневековую Европу труды великих Древних Греков возвращались через инквизиторские тернии в арабских переводах. На рис. 5.15 приведена схема конструкции одного из первых устройств, обеспечивающих «вечное» движение. Принцип его действия прост как амёба. Длинные стеклянные трубки были частично заполнены ртутью и обеспечивали, по мнению авторов проекта, несимметричные величины моментов сил тяжести. Работа устройства поясняется весьма просто: «Наполненное

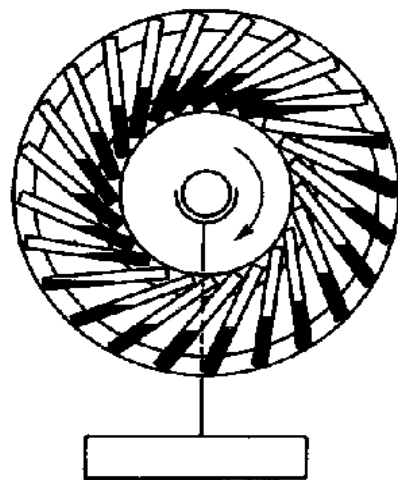


Рис. 5.15. Конструкция одного из первых Perpetuum mobile

таким образом колесо, будучи насажено, на ось, лежащую на двух неподвижных опорах, непрерывно вращается само по себе». Следует сказать, что первые конструкции имели в своей основе некие циклические процессы, для которых как нельзя кстати подходило именно колесо, являющееся в представлениях древних мудрецов олицетворением законченного совершенства. Тому были многочисленны небесные, следовательно, божественные природные свидетельства в виде движения планет, Солнца и Луны. Природные циклические процессы считались совершенными и вечными, поэтому их старались копировать, в частности, путём использования для *Perpetuum mobile* разного рода колёс.

Размышления над нескончаемым светом и теплом, излучаемым Солнцем, приводило к появлению легенд и преданий о неистощимых источниках. Так, например, в своих мемуарах Блаженный Августин упоминает о вечной лампе, находившейся в своё время в храме Венеры. Эта лампа никогда не заправлялась маслом, но постоянно излучала очень яркий свет, который не могли прекратить ни дождь, ни ветер. По другой легенде в 1345 г. н.э. на могиле одной из дочерей Цицерона Тулии в течение полутора тысяч лет, на удивление посетителей, непрерывно горел светильник.

Арабский вариант вечного двигателя (рис. 5.16) тоже использует ртуть и воду, которые помещались внутрь колеса с полым ободом. Момент силы тяжести объёма воды относительно оси вращения, за счёт разности плеч, превосходил момент силы тяжести объёма ртути, что, собственно, и являлось, по мнению конструкторов, причиной нескончаемого вращения. Естественно, что вращения, как такового, в данном случае не предвидится. Движение ограничится поворотом на некоторый угол до наступления равенства моментов, и только.

Расцвет индустрии вечного движения приходится на Эпоху Возрождения, т.е. на XII и XIII столетия, когда наряду с общим оживлением естествознания и культуры активизировались инженерные разработки, в частности касающиеся проблемы вечного движения. Причём церковь, как это было ранее, не препятствовала таким изыскам, считая, что создание совершенных научно-технических творений лишней раз подтверждает стремление человека к своеобразному копированию созданного Богом. Уже сожгли Джордано Бруно, уже был повержен престарелый Галилео Галилей, уже были проведены многочисленные акции физического уничтожения ведьм, колдунов и алхимиков. Однако остановить прогресс научной мысли не удалось. Церковники отступили, поняв, что еретическую планку надо резко опускать. Церковь, по сути, взяла под свою защиту искателей философского камня, эликсира молодости, алхимию и создателей вечных двигателей. Именно в Эпоху Возрождения появилось много исследователей из среды служителей религиозных культов, иные из которых творили не без ощутимых успехов. В частности, возникновение вечного движения предлагалось рассматривать не иначе как проявление воли Бога, который позволял своим любимым творениям – человекам, приблизиться к своему величию и могуществу.

Несмотря на покровительство церковной администрации, в образованной как европейской, так и азиатской среде велись постоянные дискуссии о возможности вечного движения, о теоретических перспективах получения золота из ртути и свинца. Весёлое было время. Известно, что, практически одновременно Королевская Академия в Лондоне рассматривала закон гравитации Ньютона и доклад на тему: «О количестве чертей, уместяющихся на острие иглы», причём и то и другое на полном серьёзе, как и подобает настоящим сэрам.

Равноправное и одновременное существование настоящих естествоиспытателей и философов-схоластов привело к тому, что многие инженерные реализации научных достижений были реализованы с большим запозданием. Так, например, паровая машина появилась в

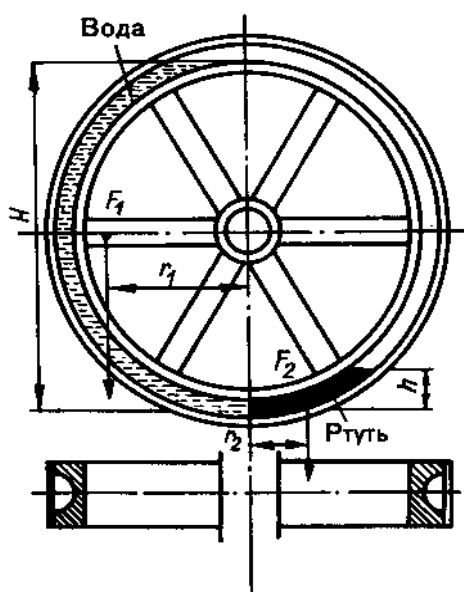


Рис. 5.16. Арабский вариант *Perpetuum mobile*

«металле» спустя двадцать веков после изобретения Героном Александрийским знаменитого эолипида (рис.5.17). Металлическая полая сфера, снабжённая двумя соплами, могла вращаться вокруг горизонтальной оси, вдоль которой по специальным трубкам подводился пар из котла с кипящей водой, при достаточном давлении пара сфера, к удовольствию зрителей, вращалась в полном соответствии с принципами реактивного движения. До паровой турбины был всего один шаг, но он не был сделан. Игрушка так и осталась игрушкой.

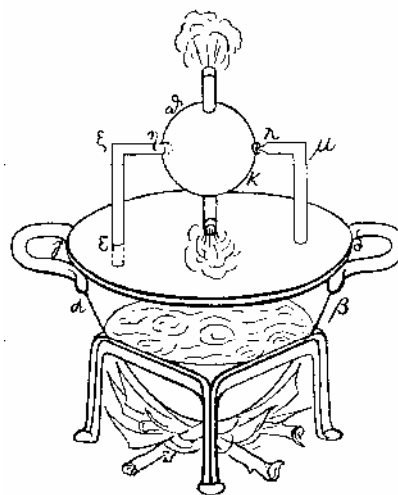


Рис. 5.17. Эолипид Герона

Основательный теоретический погром механических устройств для организации вечного движения был организован в 1586 г. С. Стевином, показавшим всю тщетность попыток конструкторов в своей книге «Начала статики». На рис. 5.18 приведена виньетка из книги с изображением Perpetuum mobile на основе шаров, расположенных на наклонной плоскости и скрепленных цепочкой. Меморандум о невозможности создания вечного двигателя был положен Стевином в основу развиваемых им механических представлений.

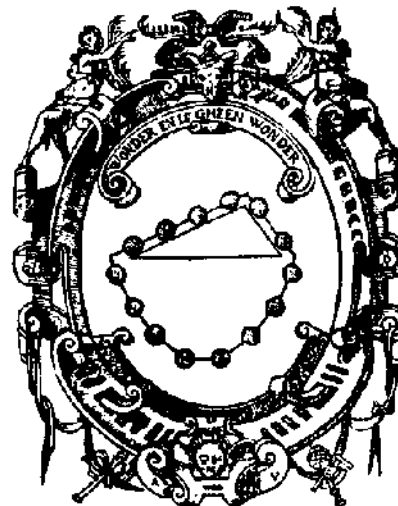


Рис. 5.18. Виньетка Стевина.

Когда стало понятным, что извлекать энергию из ничего невозможно, усилия энтузиастов были направлены на обдумывание возможностей идеального преобразования энергии из одного вида в другой. Предполагалось, что имея циклическую машину (турбину, паровой двигатель, двигатель внутреннего сгорания и т.п.) можно организовать процессы таким образом, чтобы первоначально сообщённая энергия расходовалась частично на совершение полезной работы, а частично на возврат машины в исходное энергетическое состояние. Другими словами, добиться преобразования тепла в работу и наоборот, без потерь. Кстати, эта идея не противоречила закону сохранения энергии, который, в принципе, допускал идеальную трансформацию энергии.

В начале XX в. исследованиям возможностей создания Perpetuum mobile второго рода посвящалось достаточно большое число работ известных физиков. С лёгкой руки немецкого физика и химика Вильгельма Оствальда устройства с идеальными характеристиками в плане преобразование энергии получили название Perpetuum mobile второго рода. Все конструкции, предусматривающие бесхитростное вечное движение соответственно были отнесены к Perpetuum mobile первого рода. Устройства идеального преобразования – к Perpetuum mobile второго рода.



Рис. 5.19. В. Оствальд

Естественно, что цели у аппаратов первого и второго рода были различными. Принцип действия Perpetuum mobile второго рода, потребовал пересмотра взглядов учёных и инженеров на закон сохранения энергии. Рассмотренное ранее первое начало термодинамики

$$\delta Q = dU + \delta A, \quad (5.11)$$

является, по сути, законом сохранения энергии для тепловых процессов и указывает, что подводимое к термодинамической системе тепло δQ может расходоваться на изменение внутренней энергии системы dU и на совершение работы δA . Первое начало утверждает эквивалентность тепловой энергии и механической работы, но открытым остаётся вопрос о возможных направлениях преобразования. В частности, брошенный с большой скоростью предмет при полёте претерпевает по известным причинам нагревание, что увеличивает его

внутреннюю энергию. Первое начало, в принципе, не запрещает процесс непосредственного преобразования тепловой энергии камня в другие виды энергии. Уравнение (5.11) не запрещает при контакте двух тел с различными температурами, чтобы горячее тело становилось ещё горячее, а холодное, соответственно, холоднее. Можно, например, из обширного источника тепла, очень для этих целей подходит Мировой океан, отбирать некоторое количество тепла и далее преобразовывать это тепло в требуемую форму энергии. Да что там Мировой океан, если пруд средней руки площадью $100 - 120 \text{ м}^2$ и глубиной 2 м охладить всего на 1°C , то можно получить примерно $9,6 \cdot 10^5$ Дж тепловой энергии [15]. Идеально преобразовав далее посредством *Perpetuum mobile* второго рода тепло в механическую энергию и снова в тепло, получим циклический процесс, т.е. двигатель второго рода. Неправда ли заманчиво.

Повседневный опыт, вместе с тем, показывает, что кружка кофе, оставленная на столе, не станет через некоторое время горячее, за счёт внутренней энергии окружающего газа, а бутылка минералки, вынутая из холодильника, не охладиться при её помещении в нагретой комнате. Хотя первое начало этих процессов не запрещает.

На эту животрепещущую тему упомянутый выше Оствальд в своей книге «Всеобщая химия» в 1893 г. писал [15]: «Обычно мы не отдаём себе отчёта в том, что теорему о перпетуум-мобиле можно истолковать двояким образом. С одной стороны, – о ней речь заходит чаще – можно было бы построить Перпетуум-мобиле (имеется в виду вечный двигатель первого рода), с его помощью вырабатывать определённую энергию и использовать её, например, для привода какой-либо машины. Доказательство невозможности такого процесса приводит нас к первому основному закону энергетике, который говорит о том, энергию нельзя создать или уничтожить. Перпетуум-мобиле, однако, можно было бы приводить в действие иначе, не вырабатывая энергии, если бы удалось включить в процесс огромные количества энергии, таящейся в природе. Например, если бы можно было преобразовать большие запасы тепловой энергии, содержащейся в водах Мирового океана, в механическую энергию, которая со временем опять перешла бы в тепловую энергию, то тем самым мы осуществили бы вечный двигатель второго рода. Такое, конечно, невозможно, потому что эти запасы тепла, внешне проявляющиеся в форме устоявшейся температуры Земли, неизменны».

На эту же тему рассуждал и другой немецкий физик Рудольф Клаузиус, который на основании оценочных расчётов пришёл к выводу о неизменности энергии нашего мира. Для доказательства своего утверждения Клаузиус ввёл в научный обиход понятие энтропии, о которой подробнее остановимся ниже. Клаузиус установил, что энтропия может сохраняться только в обратимых физических процессах, которые способны протекать в обоих направлениях абсолютно без потерь. Реальные физические процессы непременно сопровождаются разного рода оттоками энергии, как говорят – диссипацией. Если речь идёт о циклических процессах, например о колебаниях математического или физического маятника, то за каждый период колеблющееся тело часть энергии теряет. Процесс трансформации кинетической энергии в потенциальную и обратно, сопровождается потерями на внутреннее трение и сопротивление, которые, в конечном счёте, рассеиваются в виде тепла. Таким образом, энергия как бы «обесценивается», становится «мёртвой», её уже невозможно трансформировать в другие виды. Переноса подобные рассуждения на объекты мегамира, можно заключить, что, в конечном счёте, все природные процессы должны привести к тепловой смерти Вселенной. Клаузиус, в этой связи, предложил энтропию считать мерой «рассеяния» энергии энтропию.



Рис. 5.20. Р. Клаузиус

Неминуемая диссипация энергии в тепло, которое уже невозможно трансформировать указывает на невозможность создания *Perpetuum mobile* второго рода. Однако, несмотря на теоретические обоснования и формулировки второго начала термодинамики, изобретательство устройств с вечным движением продолжалось, причём теперь уже искали принципы, которые бы не противоречили закону сохранения энергии.

Предлагалось, в частности, соединить механически два часовых механизма так, чтобы один из них отсчитывая время, одновременно сообщал потенциальную энергию пружине

второго часового механизма. Когда потенциальная энергия пружины первого механизма истощалась, «включалась» пружина второго часового механизма. При попытке практической реализации этой незамысловатой идеи, оказалось, что тандем прекращал взаимодействие, как только потенциальные энергии пружин уравнивались.

Появление новых разделов науки в описании окружающего мира, как правило, сопровождалось новыми проектами Perpetuum mobile с использованием вновь открытых явлений и эффектов, электрических, магнитных и т.п. На рис.5.21 приведена схема одного из таких устройств с шарами, движимыми специальным образом расположенными постоянными магнитами. В этой конструкции, по сравнению с более ранними, сила гравитационного взаимодействия заменена взаимодействием стальных шаров с магнитами, а идея «вечного движения» осталась, по сути, неизменной. Открытие явления сверхпроводимости металлов при низких температурах открывало возможность снижения потерь на электрическое сопротивление, которое, так же как и трение заканчивается тепловыми потерями. Многочисленные варианты тандемного включения электродвигателей и генераторов, когда генератор, вращаемый электродвигателем, питаемым от аккумулятора, и одновременно его подзаряжающий потерпели фиаско при практической реализации на предмет организации вечного движения. Часть электрической энергии по прежнему в полном соответствии с законами физики тратилась на нагревание проводников.

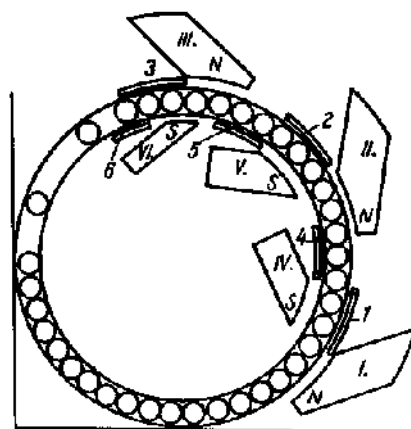


Рис. 5.21. Магнитный вариант вечного движения

Как обнаружил Камерлинг – Оннес в 1911 г. при температурах, близких к абсолютному нулю (-270°C) электрический ток в свинцовой цепи при отключении внешнего источника способен существовать в течение четырёх суток. Этот факт взбудрил энтузиастов и на свет появилось много проектов Perpetuum mobile основанных на явлении сверхпроводимости в колебательных контурах. И на этот раз красиво всё получалось только на бумаге. На практике оказалось, что явление сверхпроводимости является весьма неустойчивым. Во-первых, критичность к значениям температуры, незначительные её колебания приводят к исчезновению эффекта. Во-вторых, сверхпроводимость уничтожается даже относительно слабыми магнитными полями. Кроме того, поддержание низких температур представляет самостоятельные технические трудности. В настоящее время учёными ведётся поиск материалов, которые бы впадали в сверхпроводящее состояние при более высоких температурах. Естественно, что открытия таких материалов с нетерпением ждут потенциальные идеологи вечного движения.

До настоящего времени нет достоверных фактов реализации и Perpetuum mobile второго рода. В частности, многочисленные попытки заставить работать Мировой океан в качестве тепловой машины тоже не принесли практической пользы. Дело в том, что энергия теплового движения молекул воды станет превращаться в механическую энергию, только в том случае если устройство снабдить неким рабочим телом с температурой ниже температуры воды. Физический смысл второго начала термодинамики заключается, в частности, в том, что энергия теплового движения молекул вещества существенно отличается от всех прочих видов энергии. Все прочие виды энергии, механическая, магнитная, электрическая, химическая, атомная и ядерная может трансформироваться полностью в другие виды, а энергия теплового движения молекул, только частично. Любой процесс, в котором преобразуется энергия теплового движения молекул, является необратимым, т.е. он не может протекать полностью в обратном направлении.

Вместе с тем, конструкторами Perpetuum mobile на протяжении многовековой истории были предложены весьма прогрессивные конструктивные элементы в виде подшипников скольжения и качения, различные типы передач движения, оригинальные системы смазки и т.п. Не достигнув конечной цели, энтузиасты вечного движения, тем не менее, внесли определённый вклад в технический прогресс.

5.2. Второе начало термодинамики

Рассмотрим идеальный газ, находящийся в цилиндрическом сосуде под массивным поршнем (рис. 5.22). Если дно цилиндра привести на некоторое время в соприкосновение с телом, обладающим большей, чем окружающая среда температурой (нагревателем), то газ начнёт расширяться, совершая работу, связанную с увеличением потенциальной энергии поршня. В стадии нагревания изменение состояния газа (рабочего тела) можно охарактеризовать на pV – диаграмме кривой 1a2. Первое начало термодинамики позволяет записать следующее уравнение подобающее рассматриваемой ситуации

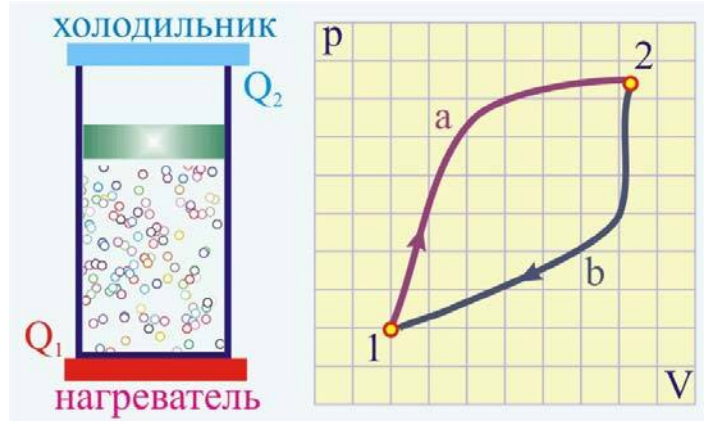


Рис. 5.22. Круговой процесс

$$Q_1 = U_2 - U_1 + A_1. \quad (5.12)$$

Если в верхней точке своей прямолинейной траектории поршень соприкоснётся с телом, температура которого ниже температуры газа (холодильником), произойдёт охлаждение газа, что приведёт к уменьшению его объёма. Газ из состояния 2 по кривой 2b1 вернётся в исходное состояние 1, при этом

$$-Q_2 = U_1 - U_2 - A_2. \quad (5.13)$$

Совмещая уравнения (5.12) и (5.13), получим

$$Q_1 - Q_2 = A_1 - A_2. \quad (5.14)$$

Уравнение (5.14) демонстрирует, что рассматриваемое устройство совершило круговой процесс, при котором, нагреватель отдал рабочему телу тепло Q_1 , а холодильник приобрёл тепло в количестве Q_2 . Экономический коэффициент полезного действия тепловой машины можно представить традиционным образом

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}. \quad (5.15)$$

Вот тут бы энтузиастам *Perpetuum mobile* второго рода и призадуматься, уяснив, что бесхитростное и беспристрастное уравнение (5.15) никаких шансов на создание машины с $\eta \cong 1$ не оставляет. Во времена французской революции в 1824 г. французский исследователь Сади Карно опубликовал работу «Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу» в которой рассмотрел в общем виде проблему «получения движения из тепла». Рассматривая идеальный круговой процесс (цикл Карно), впервые показал, что полезную работу можно совершить лишь при переходе тепла от нагретого тела к более холодному. Выдвинул положение, что величина работы определяется только разностью температур нагревателя и холодильника и не зависит от природы рабочего тела (теорема Карно). Пришел к понятию механического эквивалента теплоты и сформулировал в общем виде закон сохранения энергии [16].



Рис. 5.23. С. Карно

Второе начало термодинамики устанавливает направление течения и характер процессов, протекающих в окружающем нас мире. Существует несколько эквивалентных формулировок второго начала термодинамики.

Клаузиус второе начало сформулировал в виде постулата: «Процесс, при котором не происходит других изменений, кроме передачи теплоты от горячего тела к холодному, является необратимым, т.е. теплота не может перейти от холодного тела к горячему без каких-либо других изменений в системе». Другими словами, чтобы от холодного тела передать тепло горячему телу необходимо совершить работу за счёт энергии внешнего источника.

Лорд Кельвин второе начало сформулировал следующим образом: «Процесс, при котором работа переходит в теплоту без каких-либо других изменений в системе, является необратимым, т.е. невозможно преобразовать в работу всю теплоту, взятую от источника с одной температурой, не производя других изменений в системе».

Физический смысл второго начала термодинамики наиболее образно просматривается в формулировке Макса Планка: «Невозможен такой периодический процесс, единственным результатом которого было бы превращение теплоты в работу».

Отметим, что в соответствии со вторым началом термодинамики, процесс, схема которого приведена на рис.5.24 невозможен. Нельзя из резервуара извлекать некоторое количество тепла Q_1 и передавать его рабочему телу, которое бы совершило работу A и, осуществив полную трансформацию, вернулось бы в исходное состояние. Это противоречит, прежде всего, определению Планка, как впрочем, и всем остальным формулировкам. Реальным в свете второго начала термодинамики является только такой процесс (рис.5.25), при котором не всё тепло, полученное от резервуара, преобразуется в работу, а только его часть, в соответствии с уравнением (5.15). Часть тепла Q_1 не трансформированная в работу для осуществления кругового цикла должна быть передана теплоприёмнику (холодильнику). Величина Q_2 представляет собой неиспользованную в цикле тепловую энергию. При осуществлении второй части цикла (обратного хода процесса) Q_2 используется для сжатия рабочего тела и передачи теплоприёмнику. Таким образом, тепло Q_2 не используется в машине, а рассеивается в окружающем пространстве.

Убедиться в справедливости приведенных рассуждений можно, заглянув под капот любого автомобиля, где обнаружится достаточно сложная система охлаждения, единственным назначением которой является компенсация тепловых потерь неминуемо возникающих при осуществлении замкнутого кругового процесса, при котором извлекается механическая работа, движущая авто.

Таким образом, в соответствии со вторым началом термодинамики для превращения теплоты в работу необходимы два тела с различными температурами T_1 и T_2 . Если $T_1 > T_2$, то первое тело называется нагревателем, а второе – холодильником.

Из всего многообразия круговых термодинамических процессов выделяют, так называемый, цикл Карно, который позволяет получить максимально возможный коэффициент полезного действия. Всё фундаментальное и практическое значение второго начала термодинамики, пожалуй, впервые осознал Сади Карно, который занимался проектированием и строительством водяных двигателей. В это время во Франции уже начали появляться тепловые машины, построенные гениальными самоучками по интуиции, но теоретически никак необоснованные. Научный фундамент был ещё не создан.



Рис. 5.24. Нереальная схема теплового процесса



Рис. 5.25. Реальная схема теплового процесса

Карно постулировал, что величина работы, получаемой в круговом цикле, определяется только разностью температур нагревателя и холодильника, при этом физические и иные свойства рабочего тела никакого влияния на коэффициент полезного действия цикла не оказывают. Далее, используя этот принцип, Карно придумал идеальный цикл тепловой машины, который обладает максимально возможным коэффициентом полезного действия. Цикл Карно (рис.5.26) состоит из двух изотерм и двух адиабат. Процесс перехода из состояния А в состояние В представляет собой изотермическое расширение рабочего тела, при котором газ находится в тепловом контакте с нагревателем, обладающим температурой T_1 . Переход из состояния В в состояние С, сопровождается дальнейшим адиабатическим увеличением объёма при изоляции от окружающей среды. Переход из точки С в точку D представляется изотермическим сжатием газа, и, наконец, возвращение системы в исходную точку А протекает в виде адиабатического сжатия.

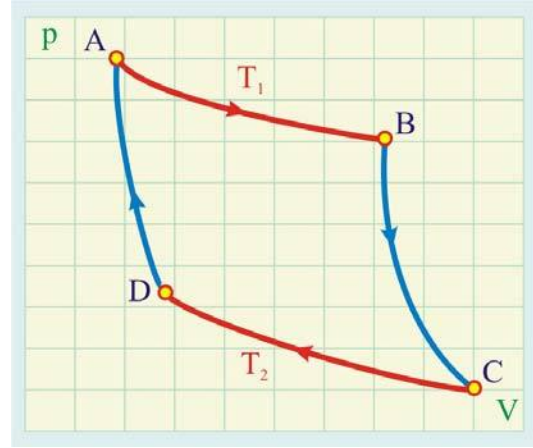


Рис. 5.26. Цикл Карно

При изотермическом сжатии, как известно, внутренняя энергия рабочего тела не меняется (температура неизменна), поэтому поглощаемое от нагревателя тепло в соответствии с первым началом термодинамики, преобразуется в работу

$$\Delta Q_1 = L = \int_{V_A}^{V_B} p dV = \frac{m}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_B}{V_A}, \quad (5.16)$$

где m , μ – масса и молярная масса газа. Поскольку в уравнении для изотермического процесса переменными являются объём и давление, то давление выражено через объём из уравнения Клапейрона – Менделеева

$$pV = \frac{m}{\mu} RT_1, \Rightarrow p = \frac{m}{\mu} \frac{RT_1}{V}.$$

Интегрируя уравнение (5.16), получим

$$\Delta Q_1 = \frac{m}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_B}{V_A}. \quad (5.17)$$

Аналогичные уравнения запишем для перехода $C \rightarrow D$

$$\Delta Q_2 = \int_{V_C}^{V_D} p dV = \frac{m}{\mu} RT_2 \ln \frac{V_D}{V_C}. \quad (5.18)$$

В рассматриваемых процессах $V_B > V_A$ и $V_D < V_C$, из чего следует, что $\Delta Q_1 > 0$, $\Delta Q_2 < 0$. Переходы $B \rightarrow C$ и $D \rightarrow A$ подчиняются уравнению адиабаты

$$T_B V_B^{\gamma-1} = T_C V_C^{\gamma-1}, \quad T_D V_D^{\gamma-1} = T_A V_A^{\gamma-1}. \quad (5.19)$$

Решая совместно уравнения (5.17) и (5.18) получим

$$\frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2} = 0. \quad (5.20)$$

Из уравнения (5.20) следует, что

$$\frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1} = -\frac{T_2}{T_1}, \quad (5.21)$$

следовательно, подставив последнее соотношение в уравнение для коэффициента полезного действия (5.15), получим величину максимально возможную величину коэффициента полезного действия тепловой машины, работающей по циклу Карно

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (5.22)$$

Уравнению (5.22) можно придать другой вид

$$\eta = \frac{T_n - T_x}{T_n}, \quad (5.23)$$

т.е. коэффициент полезного действия тепловой машины определяется только разностью температур нагревателя и холодильника, такова правда жизни. Для увеличения эффективности теплового агрегата необходимо увеличить разность температур нагревателя и холодильника. Этот суровый приговор похоронил все паровозы, потому что температура пара не может увеличиваться беспредельно, а вот в двигателях внутреннего сгорания температура при воспламенении выше, следовательно, они более эффективны, хотя, уравнение (5.23) не позволяет увеличить коэффициент полезного действия более $\eta \leq 40\%$.

По большому счёту принцип действия современных силовых энергетических установок серьёзных изменений со времён их первоначального появления на энергетической арене не претерпел, как следствие и коэффициент полезного действия не увеличился существенно. Как уже отмечалось нами ранее, коэффициент полезного действия двигателей внутреннего сгорания не превышает 40 %. В табл. 4.2 приведены значения коэффициента полезного действия двигателей различных типов.

Таблица 5.1

Тип энергетической установки	КПД, %
Паровоз	8
Стационарная паровая машина	$\cong 15$
Турбореактивный двигатель	20 – 30
Газотурбинная установка (стационарная)	25 – 29
Двигатель карбюраторный	25 – 34
Дизель автомобильный	28 – 37
Дизель судовой	34 – 77
Электродвигатель	До 92

От чего так? От чего покорив околоземное пространство, и освоив совершенно новые принципы коммуникации, человечество затормозилось в своём развитии в области совершенствования источников энергии? Большинство учёных объясняет такой парадокс адаптационными свойствами человеческого сознания на уровне отдельного индивидуума и сообществ. Такую точку зрения оправдывают известные исторические факты, когда человеческие интеллектуальные усилия направлялись именно в те области науки и технологий, которые были наиболее необходимы для ускорения эволюционного процесса.

В случае с источниками энергии, человечество было попросту избаловано изобилием углеводородов, добывать которые на протяжении последней сотни лет не составляло большого труда и не стоило значительных денег. Вершиной энергетической пирамиды по вполне понятным причинам стала нефть.

Нефть представляет собой много фракционное соединение, в котором доминируют углеводород (83 – 87%) и водород (11 – 14%), т.е. элементы, которые соединяются друг с другом в различных пропорциях. Одна из возможных формул нефти: C_nH_m , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_5H_{12} , C_6H_{14} , C_7H_{16} , C_8H_{18} , C_9H_{20} , $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$, другими словами C_xH_y .

Углеводороды содержатся в земной коре в составе нефти, каменного и бурого углей, природного и попутного газов, сланцев и торфа. Несмотря на то, что запасы этих полезных ископаемых на Земле не безграничны до настоящего времени они расходуются главным образом в качестве топлива (двигатели внутреннего сгорания, тепловые электростанции, котельные) и лишь незначительная часть используется как сырьё в химической промышленности. До 85% всей добываемой нефти идет на получение горюче-смазочных материалов и лишь около 15% применяется в виде химического сырья.

На рис. 5.27 схематически изображены рабочие циклы распространённых типов силовых установок, которыми оборудуются автомобили, суда и паровозы. Автомобильные бензиновые двигатели работают, используя цикл Отто, дизельные автомобильные, тракторные и судовые двигатели – цикл Рудольфа Дизеля, паровозы – цикл паровой машины. Общим для

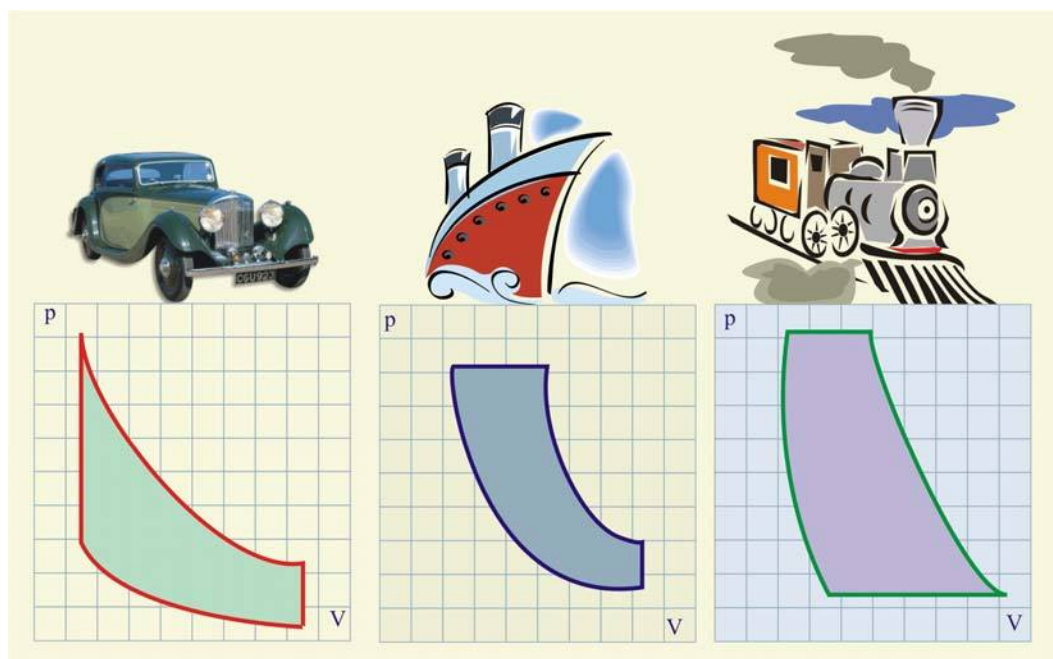


Рис. 5.27. Рабочие циклы наиболее распространённых двигателей

всех циклов является адиабатическое расширение рабочего тела. В двигателях внутреннего сгорания (с принудительным воспламенением горючей смеси) вспышка происходит в течение малого промежутка времени, объём поршневого пространства, практически, не изменяется, т.е. начальная стадия кругового процесса протекает при постоянном объёме. В дизельном двигателе топливо впрыскивается постепенно, и горение смеси протекает при постоянном давлении. В паровой машине при постоянном давлении подаётся пар. Все приведенные выше процессы называются квазистатическими (почти статическими, т.е. почти равновесными).

5.3. Термодинамическая шкала температур

Достаточно часто в физике происходит так, что новые идеи, на первый взгляд не очень заманчивые приводят к серьёзным поворотам в истории развития всей науки. Особенно богата на такие откровения была первая половина XIX века. Прежде всего в ряду поистине великих идей стоит назвать полевые догадки Фарадея – Максвелла, энергетические воззрения Майера и теорему Сади Карно. Незатейливое уравнение теоремы (5.23) привело, по сути, к возникновению одного из основополагающих разделов физики – термодинамики [9]. Исполняя идею теплорода (флагестона) Карно ввёл в науку обоснованное физически понятие температуры. Теорему Карно можно ставить в один ряд с такими фундаментальными открытиями как постоянство ускорения свободного падения Галилео Галилея и зависимость силы притяжения от массы Исаака Ньютона.

Теорема Карно с абсолютно простым и ясным математическим выражением явилась первым научно обоснованным понятием теплоты. То что происходило до Карно, носило явно описательный характер и подчас имело вопиющую неоднозначность. Достаточно вспомнить достаточно продолжительную путаницу между температурой и теплом. Учёные и до Карно пытались описывать иногда и не безуспешно тепловые процессы. Было известно, например, сколько надо подвести к телу тепла, чтобы нагреть его на определённое количество градусов. Физики могли подсчитывать количество тепла, выделяемого при сгорании заданной массы того или иного топлива. Уровень развития термодинамики был таков, что позволял сравнивать разные количества тепла и инструментально измерять температуры. Однако объединить эти два понятия в единую энергетическую теорию не получалось, от этого и стояла такая громкая многоголосица. Джоули и Майер разобрались со связью между теплом и энергией, а Карно сообразил, как происходит трансформация тепла в работу. И только после этого настал черёд температуры, пристало выяснить, что есть такое температура, о которой так много говорится, но толком никто не понимает, что это есть такое.

Местами температура претендовала на роль понятия идентичного с энергией, а местами – нет. Действительно, подводим тепло, – растёт температура, совершается работа, – температура понижается. Так мерещилось при рассмотрении одного конкретного тела. Даже сравнивая тепловое состояние двух тел, такой схожести уже не наблюдается. Оказалось, что изъятие или добавление одинакового количества тепла разным телам совершенно по-разному меняет их температурный режим. Было понятно, что идентичность температур двух тел совсем не означает идентичности заключённой в них энергии.

Температуру измеряли, как известно, термометрами, отмечая высоту столбиков спирта, ртути, воды или по объёму газа. Жидкостные термометры, по большому счёту для точных измерений не пригодны, потому что любые конструкции, о которых говорилось ранее, изначально предполагают, что коэффициент объёмного расширения рабочей жидкости точно пропорционален температуре. С газовыми термометрами просто повезло, оказалось, что практически все газы в разреженном состоянии ведут себя при изменении температуры, практически, одинаково, описываясь понятным уравнением состояния. Везение было ещё и в том, что все используемые в качестве рабочего тела газы переходят в жидкое состояние при весьма низких температурах, недостижимых даже в лабораторных условиях во времена, о которых идёт речь. Вдали от точки сжижения все газы ведут себя как идеальные, для которых справедливо уравнение Клапейрона – Менделеева.

В настоящее же время, когда в лабораторных условиях достигаются температуры порядка -273°C , а в термодинамических реакторах – несколько миллионов градусов. Естественно, газы в таких экстремальных условиях использоваться в термометрах не могут. И тут становится ясным, что температура должна определяться, хотя бы теоретически, способом, при котором физические характеристики используемых при этом веществ не сказываются на результаты измерений.

Вильям Томсон (лорд Кельвин) в 1848 г. опубликовал работу, в которой предложил использовать цикл Карно для построения рациональной шкалы температур, не зависящей от индивидуальных свойств термометрического вещества и конструкции самого термометра. Поскольку по теореме Карно к. п. д. идеального цикла зависит только от температур нагревателя и холодильника, то на этой основе можно построить новую температурную шкалу, которая не зависит от свойств рабочего тела.

Следуя выводам Карно, следует считать что к. п. д. цикла, названного его именем, определяется только температурами нагревателя и холодильника (5.23). Если эти две эмпирические температуры, измеренные любым известным способом обозначить через t_1 и t_2 , то уравнение (5.15) можно переписать в следующем виде

$$\eta \equiv \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = f(t_1, t_2), \quad (5.24)$$

где $f(t_1, t_2)$ – универсальная функция температур. Свойства этой функции не зависят от конструктивных особенностей машины, работающей по циклу Карно и от свойств рабочего тела. Этим обстоятельством и воспользовался Томсон, предложив воспользоваться упрощённым вариантом уравнения (5.24)

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \varphi(t_1, t_2), \quad (5.25)$$

с помощью которого возможно определить общий вид функции $\varphi(t_1, t_2)$. Используем для этих целей три тепловых резервуара с постоянными температурами t_1, t_2, t_3 . Применяя резервуары в качестве нагревателей и холодильников, организуем три цикла Карно, приведенные на рис. 5.28. Для циклов $(1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4)$, и $(4 \rightarrow 3 \rightarrow 5 \rightarrow 6)$ можно записать соотношения подобные уравнению (5.25)

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \varphi(t_1, t_2), \quad (5.26)$$

$$\frac{Q_2}{Q_3} = \varphi(t_2, t_3). \quad (5.27)$$

Решая совместно последние уравнения, исключим из них величину Q_2

$$\frac{Q_1}{Q_3} = \varphi(t_1, t_2) \varphi(t_2, t_3).$$

(5.28)

Анализируемые два цикла эквивалентны одному циклу Карно $(1 \rightarrow 2 \rightarrow 5 \rightarrow 6)$, так как изотерма $3 \rightarrow 4$ проходится два раза в противоположных направлениях, поэтому её можно исключить из рассмотрения вообще, что даёт основание записать следующее соотношение

$$\frac{Q_1}{Q_3} = \varphi(t_1, t_3). \quad (5.29)$$

Сравним уравнения (5.28) и (5.29)

$$\varphi(t_1, t_2) \varphi(t_2, t_3) = \varphi(t_1, t_3), \quad (5.30)$$

откуда следует, что

$$\varphi(t_1, t_2) = \frac{\varphi(t_1, t_3)}{\varphi(t_2, t_3)}, \quad (5.31)$$

или

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\varphi(t_1, t_3)}{\varphi(t_2, t_3)}. \quad (5.32)$$



Рис. 5.28. К определению термодинамической шкалы температур

Следует отметить, что соотношение (5.32) будет справедливым при любом значении температуры t_3 , т.е. левая часть этого уравнения от t_3 не зависит. Таким образом, последнее соотношение можно переписать следующим образом

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\Theta(t_1)}{\Theta(t_2)}. \quad (5.33)$$

Поскольку функция Θ зависит только от одной температуры, то она сама может быть принята за температурную меру тела. Величину $\Theta(t)$ называют абсолютной термодинамической температурой, при этом отношение двух температур $\Theta_1 \equiv \Theta(t_1)$ и $\Theta_2 \equiv \Theta(t_2)$ определяется отношением двух физических величин – получаемого и отдаваемого количества тепла

$$\frac{\Theta_1}{\Theta_2} = \frac{Q_1}{Q_2}. \quad (5.34)$$

Таким образом, на основании уравнения (5.34) можно составить следующее тождество

$$t_1 : t_2 : t_3 : \dots = Q_1 : Q_2 : Q_3 : \dots, \quad (5.35)$$

которое можно рассматривать как определение абсолютной температуры по термодинамической шкале.

Значение градуса по термодинамической шкале можно установить, если положить разность двух произвольно выбранных температур, двух реперных точек, например, точку кипения воды при атмосферном давлении и точку нахождения воды одновременно в трёх агрегатных состояниях. Этот температурный интервал, как известно, соответствует 100°C

Термодинамическая шкала температур идентична с идеально-газовой шкалой, которая устанавливается, исходя из уравнения Клапейрона – Менделеева. Если температурные интервалы между точками плавления льда и кипения воды в обеих шкалах выбраны одинаковым, то они совпадают друг с другом

$$1^\circ\text{K} = 1/273,16^\circ\text{C}$$

5.4. Энтропия

При измерениях температуры приборами любой конструкции, строго говоря, измеряется не сама, интересующая величина, а температура самого термометра, а вопрос об отношении показаний к измеряемой температуре остаётся в ряде случаев открытым. Рассуждая о температуре на бытовом уровне нет смысла задумываться обо всей сложности процессов, связанных с этим понятием. Точно так же, прикладывая к уху мобильный телефон, мы не помышляем о сложных физических процессах сопровождающих возможность преобразования акустических колебаний в электромагнитные волны и нюансы распространения волн в атмосфере, так же как и о структурных особенностях сотовой связи.

Освоив методы и средства измерения температуры, учёные и инженеры никак не могли установить, каким образом температура связана с количеством тепла [9]. Совсем не просто было догадаться, что с температурой более тесно связана другая величина, названная Клаузиусом энтропией. Понятие энтропии появилось сначала исходя из теоретической потребности установления взаимосвязи температуры и количества тепла. По представлениям Клаузиуса, чтобы поставить знак равенства между количеством тепла и температурой было необходимо умножить температуру на эту самую энтропию. Так всё начиналось, путём введения в рассмотрения некой не совсем понятной величины, но которая по интуиции Клаузиуса должна быть, потому что, переписав уравнение (5.35) следующим образом

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0, \quad (5.36)$$

он обратил внимание, что оно здорово смахивает по структуре на закон сохранения из классической механики. Действительно, в соответствии с теоремой Карно, величина $|Q_1|/T_1$ представляет собой количество чего-то «отнятого» от нагревателя, а величина $|Q_2|/T_2$ – количество того же «отданного» холодильнику. Клаузиус обратил внимание на то, что модель теплорода (флагестона), которой пользовался Карно, проводя аналогию между сообщающимися сосудами и нагревателем с холодильником в идеальной тепловой машине, не совсем корректна. Температура не являлась аналогом высоты столба жидкости. Из этого следовало, что в обратимом цикле Карно сохраняется не количество тепла, а «что-то», величина которого, определяется слагаемыми уравнения (5.26). Если порцию тепла полученного или отданного телом при температуре T обозначить через ΔQ , то тогда изменение энтропии можно записать простым уравнением

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}. \quad (5.37)$$

Уравнение Клаузиуса (5.37) продемонстрировало, почему так долго учёные не могли найти взаимосвязь между теплом и температурой. Как видно из последнего уравнения, говорить о количестве тепла, содержащегося в теле, не имеет смысла, потому что тепло может переходить в работу, возникать при трении, и что самое главное, никаких тенденций к сохранению не имеет. Более или менее осмыслено понятие количества тепла сообщённое или изъятые у тела. Тепло может передаваться от объекта к объекту, но в общем случае не сохраняется. Сохраняющейся величиной в обратимом процессе оказалась энтропия. В цикле Карно (рис. 5.26) энтропия рабочего тела на участке АВ увеличивается ровно настолько, на сколько она уменьшается на участке CD. На участках BC и DA энтропия не изменяется т.к. рабочее тело от окружающей среды (адиабатическое расширение и адиабатическое сжатие). В обратимом цикле Карно энтропия сохраняется.

Энтропию можно определить как физическую величину, сохраняющуюся при адиабатическом процессе. Кроме того, цикл Карно удобно отображать в координатах температура – энтропия (рис. 5.29). Количество тепла, получаемого рабочим телом от нагревателя, определяется соотношением

$$\Delta Q_n = T_n \Delta S = T_n (S_2 - S_1). \quad (5.38)$$

На диаграмме эта величина отображается площадью прямоугольника ABLK. Количество тепла, отданное холодильнику, соответствует площади прямоугольника CDKL. Полное количество тепла, преобразованное в работу, соответствует на TS диаграмме площади прямоугольника ABCD. Коэффициент полезного действия цикла определяется отношением площадей

$$\eta = \frac{(ABCD)_s}{(ABKL)_s}. \quad (5.39)$$

Всё сказанное выше Клаузиус сформулировал в виде лаконичной теоремы, которая, как оказалось, явилась логическим следствием второго начала термодинамики.

Формулу коэффициента полезного действия идеальной тепловой машины, работающей по циклу Карно

$$\eta = \frac{Q_n - Q_x}{Q_n} = \frac{T_n - T_x}{T_n}, \quad (5.40)$$

Клаузиус привёл к виду

$$\frac{Q_n}{T_n} = \frac{Q_x}{T_x}. \quad (5.41)$$

Это означало, что при осуществлении цикла приведённая теплота, т.е. отношение количества отданного или полученного количества тепла к соответствующей температуре, т.е. приведённое тепло в процессах изотермического расширения и сжатия сохраняется.

На рис. 5.30 показан равновесный цикл происходящий в прямом направлении 1an и в обратном – nb1. Проведём ряд близко расположенных друг к другу адиабат, пересекающих линии прямого и обратного переходов [1]. В этом случае каждую из линий а и b можно считать бесконечно близких изотерм. Для прямого и обратного направлений в этом случае можно по аналогии с уравнением (5.36) записать следующие соотношения

$$\frac{\delta Q_{a1}}{T_{a1}} = \frac{\delta Q_{b1}}{T_{b1}}; \quad \frac{\delta Q_{a2}}{T_{a2}} = \frac{\delta Q_{b2}}{T_{b2}}; \dots \quad (5.42)$$

или в виде сумм

$$\sum_{i=1}^{i=n} \frac{\delta Q_{ai}}{T_{ai}} = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{\delta Q_{bi}}{T_{bi}}. \quad (5.43)$$

Уравнение (5.43) показывает, что сумма приведённой теплоты не зависит от пути перехода, что и составляет суть теоремы Клаузиуса. Если рассматривается реальный необратимый процесс, то

$$\frac{Q_n - Q_x}{Q_n} < \frac{T_n - T_x}{T_n}, \quad (5.44)$$

или после очевидных преобразований

$$\frac{Q_n}{T_n} < \frac{Q_x}{T_x}. \quad (5.45)$$

Для обратимых и необратимых циклов уравнение Клаузиуса запишется следующим образом

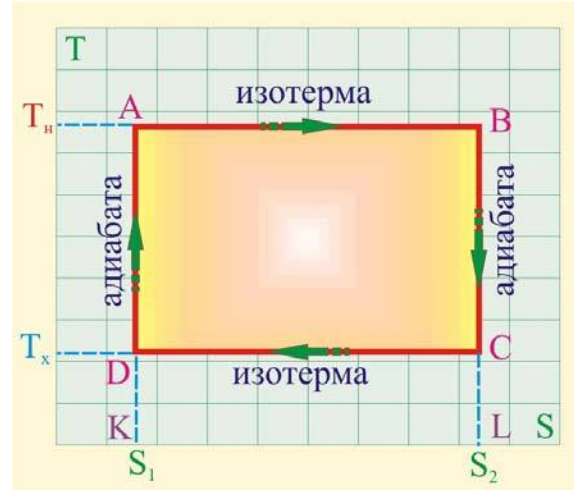


Рис. 5.29. Цикл Карно в переменных TS

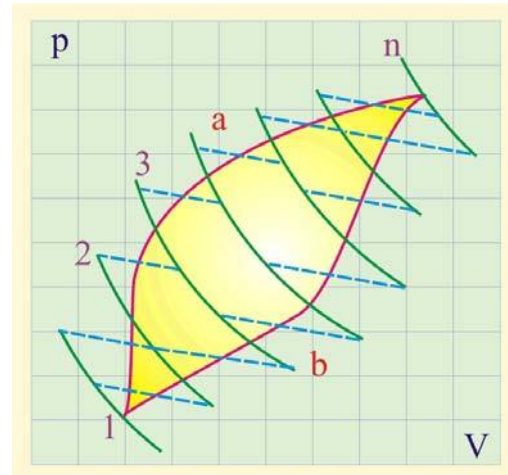


Рис. 5.30. Равновесный цикл

$$\frac{Q_H}{T_H} \leq \frac{Q_X}{T_X}. \quad (5.46)$$

Преобразуем уравнение (5.46) к виду

$$\frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_X}{T_X} \leq 0. \quad (5.47)$$

Если количество отданной нагревателем теплоты считать положительным, а полученное холодильником – отрицательным, то уравнение (5.47) можно записать в виде суммы

$$\frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_X}{T_X} \leq 0, \quad (5.48)$$

для общего случая

$$\sum_{i=1}^{i=n} \frac{Q}{T} \leq 0. \quad (5.49)$$

При непрерывном обмене теплом и достаточно большом числе участков (рис. 5.30) сумма (5.49) превращается в интеграл

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0. \quad (5.50)$$

Соотношение (5.50) является общим выражением второго начала термодинамики, его часто называют неравенством Клаузиуса.

Запишем далее уравнение (5.37) в предположении бесконечно малого обратимого процесса

$$dS = \frac{\delta Q}{T}, \quad (5.51)$$

т.е. изменение энтропии при бесконечно малом обратимом процессе равно количеству тепла δQ , делённому на абсолютную температуру системы. Уравнение (5.51), в частности, означает, что отношение бесконечно малого количества тепла к температуре является полным дифференциалом, тогда как величина δQ к таковым не относится. Подставим соотношение $\delta Q = dST$ в уравнение первого начала термодинамики

$$dU = TdS - pdV, \quad (5.52)$$

где dU – изменение внутренней энергии системы, p – давление, dV – изменение объёма.

Уравнение (5.52) называется основным термодинамическим тождеством, оно объединяет первое и второе начало термодинамики для бесконечно малых обратимых процессов.

Для конечных обратимых процессов уравнение (5.52) можно записать в интегральной форме

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{dU + pdV}{T}. \quad (5.53)$$

Для обратимых и необратимых (реальных) процессов последнее уравнение примет вид

$$S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{dU + pdV}{T}. \quad (5.54)$$

Если уравнение (5.54) применить для изолированной системы без теплообмена, то $\delta Q = 0$, в этом случае

$$S_2 - S_1 \geq 0, \Rightarrow S_2 \geq S_1, \quad (5.55)$$

т.е. для любого процесса в изолированной системе энтропия конечного состояния не может быть меньше энтропии начального состояния, что составляет суть одного из самых фундаментальных законов мироздания – закона возрастания энтропии.

Размышляя над глубоким смыслом уравнений (5.55) Клайперон высказал искромётную мысль, из которой вскоре разгорелось великое пламя. Он в своей работе «О проявляющейся в природе общей тенденции к рассеянию механической энергии» написал [17]: «Каждый раз, когда два тела разной температуры приходят в соприкосновение и теплота перетекает непосредственно от одного тела к другому, имеет место потеря живых сил (энергии)». Тема, надо сказать, была революционной, свидетельством тому может служить откровение ещё

одного классика, Томсона, который был жалован впоследствии королевой Англии званием лорда Кельвина. В 1852 г. Томсон разразился статьёй «О проявляющейся в природе общей тенденции к рассеянию механической энергии», в где он классифицировал все процессы на обратимые и необратимые, показав, что реальные процессы, организованные человеком и Природой являются необратимыми. А это означало, что при протекании всех мыслимых процессов происходит рассеяние энергии, превращающейся в теплоту. Вывод напрашивался сам собою: «В прошлом, отстоящем на конечный промежуток времени от настоящего момента, Земля находилась и, спустя конечный промежуток времени, она снова очутится в состоянии, непригодном для обитания человека, если только в прошлом не были проведены и в будущем не будут предприняты такие меры, которые являются неосуществимыми при наличии законов, регулирующих известные процессы, протекающие ныне в материальном мире». Это была первая завуалированная формулировка идеи о «тепловой смерти Земли».

Получив приведенные выше уравнения, Клаузиус впал в сомнения, в течение почти восьми лет он не публиковал свои измышления по поводу второго начала, потому что оно: «сильно уклоняется от воззрений, распространённых до настоящего времени ...». А было от чего засомневаться. В соответствии с уравнениями (5.54) и (5.55) напрашивались два глобальных вывода:

1. Энергия Мира постоянна;
2. Энтропия Мира стремиться к максимуму.

Естественно, что такие гипотезы, несмотря на серьёзную теоретическую подоплёку, были встречены учёным братством, мягко говоря, прохладно. Ликовали только ортодоксальные теологи, потому что появилось, наконец-то, «научно обоснованная» концепция начала и конца света и, как им казалось неотвратимая роль Творца.

Действительно, в соответствии с законом возрастания энтропии получалось, что все виды энергии, существующей в природе, могут переходить в молекулярно-кинетическую энергию, которая тоже может трансформироваться в другие виды энергии, но только частично и только при наличии разности температур (по Карно). Получается, что все процессы направлены на выравнивание градиента температур, т.е. на равномерное рассеяние энергии и выравнивании её уровней. Конечным результатом таких процессов является повсеместное равенство температуры, что делает невозможность действия тепловых машин. Даже реки стремятся нивелировать высоты уровней, размывая возвышенности и сводя на нет возможность строительства гидроэлектростанций. В соответствии с такими тенденциями, количество энергии во Вселенной сохранится, однако распределена она будет равномерно, что исключает возможность совершения работы. Одним словом тепловая смерть Вселенной просматривалась как неминуемая.

Радости теологов были, как обычно, преждевременными. Как выяснилось, второе начало термодинамики нельзя без серьёзных оговорок применять как элементам микро и мега мира. Касаемо Земли процесс реален. Не пройдёт и несколько миллиардов лет и Солнце остынет настолько, что температура поверхности Земли станет таковой, что жизнь в её теперешнем виде прекратиться. Однако в других областях Вселенной, в иных галактических образованиях протекают процессы возникновения новых звёзд из рассредоточенной материи в туманностях, а это ни что иное, как концентрация энергии. Второе начало термодинамики в этом случае некорректно. Вместе с тем, количество материи во Вселенной постоянно. Материя не исчезает и не появляется, участвуя в вечном круговороте с образованием новых звёздных систем с длительным, но конечным циклом развития, которого может вполне хватить на возникновение и развитие органической жизни. Таким образом, говорить о подтверждении вторым началом термодинамики основных теологических теорий, физических оснований нет.

Запишем основное уравнение термодинамики (5.52) в следующем виде

$$dS = \frac{dU + pdV}{T}, \quad (5.56)$$

и применим его для случая идеального газа. Определим внутреннюю энергию одного моля идеального газа

$$dU = C_v dT. \quad (5.57)$$

Выразим давление из уравнения Клайперона-Менделеева

$$pV = RT, \quad p = \frac{RT}{V}. \quad (5.58)$$

Подставим полученные значения изменения внутренней энергии и давления в уравнение (5.56)

$$dS = \frac{C_v dT + \frac{RTdV}{V}}{T}, \quad S = \int \frac{C_v dT}{T} + \int \frac{RdV}{V}, \quad (5.59)$$

после интегрирования имеем

$$S = C_v \ln T + R \ln V + S_0, \quad (5.60)$$

где S_0 – постоянная интегрирования, C_v – молярная теплоёмкость идеального газа при постоянном объёме.

Для идеального газа произвольной массы m , нагреваемого от температуры T_1 до T_2 , изменение энтропии можно переписать следующим образом

$$S_2 - S_1 = \frac{m}{\mu} c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (5.61)$$

Если нагревание происходит при постоянном объёме, то уравнение (5.61) примет вид

$$S_2 - S_1 = \frac{m}{\mu} c_v \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

(5.62)

5.5. Энтропия при изменениях состояния

Адиабатный процесс изменения состояния, как известно, протекает при отсутствии теплообмена рассматриваемой термодинамической системы с внешней средой, т.е. при $\delta Q = 0$. К этому случаю применимо уравнение (5.55)

$$S_2 - S_1 \geq 0, \Rightarrow S_2 \geq S_1,$$

Которое подчёркивает, что для обратимого адиабатного процесса изменение энтропии равно нулю, для необратимого адиабатного процесса $S_2 > S_1$ – энтропия возрастает. Для одного термоизолированного тела величина δQ всегда тождественна нулю, т.е. это тело не может обмениваться тепловой энергией с внешней средой, что гарантирует сохранение постоянно значения энтропии или его возрастание.

Теплообмен всегда сопровождается переносом некоторого количества тепла δQ от более нагретого тела с температурой T_1 к менее нагретому телу с температурой T_2 . Энтропия такой системы изменяется на величину

$$S_2 - S_1 = \delta Q \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \delta Q. \quad (5.63)$$

Поскольку $T_1 > T_2$, то энтропия в процессе теплообмена возрастает.

Расширение газа от объёма V_1 до объёма V_2 можно приближённо моделировать изотермическим бесконечно медленным процессом изменения состояния

$$S_2 - S_1 = \frac{1}{T} \int_1^2 \delta Q = \frac{Q}{T}. \quad (5.64)$$

Теплота Q в этом случае будет эквивалентна работе изотермического расширения

$$Q \equiv A = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (5.65)$$

Подставляя в уравнение (5.64) значение Q из уравнения (5.65), получим

$$S_2 - S_1 = \frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (5.66)$$

Поскольку $V_2 > V_1$, то $S_2 > S_1$.

Изменение энтропии воды и водяного пара имеет большое значение при расчёте работы тепловых установок. Изменение энтропии при нагревании заданной массы жидкости можно записать посредством уравнения, аналогичного соотношению (5.59) при условии неизменности объёма

$$S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{cm dT}{T} = cm \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad (5.67)$$

Где c – удельная теплоёмкость жидкости. Следует отметить, что при обратимом адиабатном процессе всякая адиабата является кривой равной энтропии. Рассмотрим семейство адиабат идеального газа в pV координатах (рис. 5.31). Изобразим далее произвольную изотерму (кривая красного цвета), пересекающую все адиабаты [1]. Изотермическое расширение газа будет в этом случае соответствовать перемещению по изотерме слева направо, причём энтропия будет возрастать. Естественно предположить, что чем выше будет лежать адиабата, тем значение энтропии будет выше. Если на такую диаграмму нанести две точки, отображающие состояние данной термодинамической системы, то можно определить разность энтропий. Такие диаграммы получили название **энтропийных карт**.

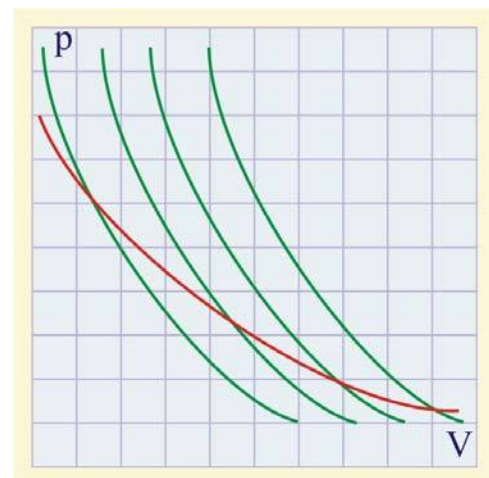


Рис. 5.31. Семейство адиабат

5.6. Минимизация свободной энергии

Перепишем основное уравнение термодинамики

$$dS = \frac{dU + pdV}{T},$$

для изотермического изменения состояния идеального газа

$$TdS = dU + \delta A. \quad (5.68)$$

Условие $T = \text{const}$ позволяет последнее равенство переписать в виде

$$\delta A = -d(U - TS). \quad (5.69)$$

Разность величин, стоящих в скобках $U - TS$ называется **свободной энергией термодинамической системы**, эту энергию принято обозначать как F , т.е.

$$\delta A = -dF. \quad (5.70)$$

Изменение свободной энергии численно равно работе, совершаемой системой при изотермическом обратимом процессе. Свободная энергия является полноправной функцией состояния, так как зависит только от величины внутренней энергии, температуры и энтропии, являющиеся однозначными функциями состояния.

Анализ уравнения (5.68) показывает, что работа при обратимом изотермическом переходе определяется не разностью внутренних энергий, а разностью свободных энергий системы в двух состояниях, соответствующих рассматриваемому переходу.

Комбинация величин TS называется **связанной энергией** и обозначается как G . С учётом такого обозначения уравнение свободной энергии можно представить следующим образом

$$U - G = F, \Rightarrow U = F + G. \quad (5.71)$$

Внутреннюю энергию, таким образом, можно рассматривать как сумму свободной и связанной энергий. При необратимом изотермическом процессе, как показано ранее, $TdS > \delta Q$, в этом случае

$$\delta A < -d(U - TS), \Rightarrow \delta A < -dF. \quad (5.72)$$

При необратимом процессе величина работы всегда меньше величины свободной энергии, которую можно рассматривать в качестве потенциальной энергии системы, соответствующей данным температуре и объёму. В этой связи **равновесное состояние термодинамической системы должно соответствовать минимуму свободной энергии**.

При постоянстве температуры термодинамической системы в ней могут возникать и протекать только такие процессы, результатом которых является уменьшение свободной энергии при необратимых процессах и сохранение свободной энергии при обратимых процессах. Всё как в старой доброй классической механике. Кирпич сам по себе не может ползти вверх по наклонной плоскости.

5.7. Энтальпия

Если термодинамической системе сообщить некоторое количество тепла δQ , то её внутренняя энергия увеличится на величину dU и системой может быть совершена работа δA . При расширении идеального газа, являющегося рабочим телом, изобарно первое начало термодинамики представится следующим образом [1]

$$\delta Q = dU + p dV = d(U + pV)_p. \quad (5.73)$$

Величина $(U + pV)$ называется энтальпией и обозначается как H

$$H = U + pV. \quad (5.74)$$

Проинтегрируем уравнение (5.73) от начального состояния системы до её конечного состояния

$$\Delta Q = \int_{U_1}^{U_2} dU + \int_{V_1}^{V_2} p dV = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1 = H_2 - H_1. \quad (5.75)$$

Физический смысл последнего уравнения заключается в том, что при равновесном изобарном процессе изменение энтальпии численно равно сообщённому системе количеству теплоты.

Найдём далее производную по температуре от уравнения (5.73)

$$\left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_p = C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad (5.76)$$

которая определяет теплоёмкость термодинамической системы при постоянном давлении. Теплоёмкость термодинамической системы при изобарном процессе равна производной энтальпии системы по температуре.

В случае непостоянства давления первый закон термодинамики записывается следующим образом

$$\delta Q = dU + p dV - V dp.$$

Теплоёмкость по аналогии с уравнением (5.76) определится в этом случае как

$$C = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_T \frac{dp}{dT} - V \frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \right] \frac{dp}{dT}. \quad (5.77)$$

Энтальпия, так же как и внутренняя энергия является функцией состояния системы.

5.8. Энтропия и вероятность

Среди прочих есть два раздела физики, которые изучают одни и те же явления, получая при этом отличающиеся принципиально результаты. Речь идёт о термодинамике и статистической физике. В частности, статистическая физика в ряде вопросов вступает в противоречие со вторым началом термодинамики. Процессы запретные по второму началу, например переход тепла от холодного тела к нагретому телу в статистической физике рассматриваются как возможные, но с очень малой вероятностью.

При рассмотрении термодинамических законов вопросы молекулярного строения вещества не рассматривались. Развивался, так сказать, феноменологический подход. Первым кто решился объединить термодинамические законы с методами и средствами молекулярно-кинетической теории, был Людвиг Больцман, который в 1872 г. призвал своих коллег пересмотреть существующую теорию тепла. Коллеги по началу не возрадовались, а даже совсем наоборот. Больцман усмотрел, что энтропия может рассматриваться с позиций молекулярно-кинетической теории как результат проявления вероятностных законов. Энтропию предлагалось рассматривать как величину, характеризующую степень порядка в системах, которые было принято рассматривать исключительно с позиций классической механики.

Людвиг Больцман создание теории начал с постулирования утверждения, что энтропия пропорциональна логарифму от вероятности состояния данной термодинамической системы, как правило, огромного ансамбля частиц с взаимными связями

$$S = k_B \ln W + \text{const}, \quad (5.78)$$

где k_B – постоянная имени Больцмана, появившаяся естественным образом в кинетической теории, как результат комбинации двух констант: универсальной газовой постоянной и числа Авогадро $k_B = R/N_A$, W – термодинамическая вероятность, характеризующая число микросостояний системы, т.е. число распределений молекул по энергиям и пространству, посредством которых может осуществляться данное микросостояние.

В формулировке Больцмана второе начало формулируется так [1]: «Все процессы в природе протекают в направлении, приводящем к увеличению вероятности состояния».

Рассмотрим два тела температурами 300°K и 301°K , находящихся в тепловом контакте. Предположим, что от одного тела к другому передаётся количество тела $\delta Q = 10^{-7}$ Дж. Сначала рассмотрим вероятность такой процедуры при переходе δQ от более нагретого тела к более холодному, а затем наоборот, памятуя, что в соответствии с формулировкой второго начала термодинамики такой процесс не возможен. Пусть вероятность пребывания тела с температурой 300°K равна W_1 , соответственно для второго тела вероятность – W_2 . Формулу Больцмана применительно к рассматриваемому случаю можно представить следующим образом

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{\delta Q}{T_2} - \frac{\delta Q}{T_1} = \frac{10^{-7}}{300} - \frac{10^{-7}}{301} = k_B \ln \frac{W_2}{W_1}. \quad (5.79)$$

Выразим из уравнения (5.79) отношение вероятностей

$$\frac{W_2}{W_1} = \exp\left(\frac{\Delta S}{k_B}\right) = \exp\left(\frac{10^{-11}}{9 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23}}\right) \approx 1 \cdot 10^{13}. \quad (5.80)$$

Это означает, что на 10^{13} случаев перехода тепла от одного тела к другому телу возможна одна переброска δQ от тела с температурой 301°K к телу с температурой 300°K . Другими словами, несмотря на возможность по теории Больцмана перехода тепла от «холодного» к



Рис. 5.32. Людвиг Больцман

«горячему», такое событие наблюдается с такой мизерной вероятностью, что выходит прав всё-таки Клаузиус, который такие процессы попросту запрещает.

Результат вероятностных оценок разительно меняется, если рассматривать очень малые порции тепла. Например, при $\delta Q \cong 10^{-12}$ Дж, отношение вероятностей станет равным

$$\frac{W_2}{W_1} \cong 2,7, \quad (5.81)$$

что означает ни много, ни мало, а примерно треть из возможных случаев перехода будет протекать в направлении, запрещённом вторым началом термодинамики в формулировке Клаузиуса и иже с ним. Рассмотренный порядок теплообмена $\delta Q \cong 10^{-12}$, характерен для энергетических процессов на уровне единичных молекул при температурах в несколько тысяч градусов.

С вероятностных позиций второе начало термодинамики можно рассматривать как статистический закон, который не запрещает процессы в изолированной термодинамической системе, направленные к уменьшению энтропии не только для объектов микромира, но и в масштабах макроскопических явлений. Вместе с тем, вероятность таких событий в земных условиях ничтожно мала, чего нельзя сказать о Вселенной в целом, где имеет место образование новых звёзд. А каждая новая звезда, подобная нашему родному Солнцу, представляет собой, прежде всего, концентрацию энергии в локальной области.

Следующим случаем отклонения реального мира от диктата второго начала являются флуктуации энергии и плотности. Под флуктуациями понимаются непрерывно возникающие и исчезающие отступления от равномерного распределения молекул по объёму (флуктуации плотности), случайные скопления в локальных объёмах на непродолжительное время более быстрых или более медленных молекул (флуктуации энергии, сопровождающиеся флуктуациями температуры). Больцман полагал, что в редких районах Вселенной могут иметь место значительные в космических масштабах флуктуации энергии и плотности, нарушающие земные представления о втором начале термодинамики. В таких процессах энтропия должна уменьшаться. Однако энтропия достигает максимума при наиболее вероятном состоянии системы.

Кстати и первое начало термодинамики $\delta Q = dU + \delta A$ на уровне микромира не вполне адекватно закону сохранения энергии. Для отдельно рассматриваемой молекулы понятия теплоты и работы эквивалентны, их принципиально нельзя различить. Первое начало, так же как и второе начало, не имеют такого универсального характера как законы сохранения (импульса, момента импульса и энергии), которые применимы как к огромному числу составляющих элементов термодинамической системы, так и к единичным актам взаимодействия этих самых элементов.

Если в некотором объёме идеального газа температуру понизить до абсолютного нуля, то этот газ превратится в твёрдое образование с фиксированным положением молекул. Все молекулы прекратят своё тепловое движение, и можно будет определить однозначно их местоположение. Представится возможность иметь о газовых молекулах максимальную информацию (скорости нулевые, координаты известны), что соответствует устремлениям энтропии к нулю. Простая взаимосвязь. Информация об объекте максимальна, когда энтропия равна нулю. Кстати, именно об этом говорит уравнение Больцмана. При очень высоких температурах положение хаотически движущихся молекул совершенно не определено, единственная информация о них, что они движутся, следовательно, информация, практически нулевая, а энтропия максимальна.

5.9. Примеры применения второго начала термодинамики

Пример № 1. Когда газ в цилиндре двигателя внутреннего сгорания обладает большим запасом внутренней энергии: в момент проскакивания электрической искры или в конце рабочего хода поршня?

1. Двигатель внутреннего сгорания представляет собой циклическую тепловую машину, которая периодически совершает работу и возвращается после этого в исходное состояние. Периодически работающая тепловая машина должна иметь «рабочее тело» термодинамическое состояние, которого меняется циклически, нагреватель от которого «рабочее тело» забирает тепло и холодильник, которому тепло отдаётся.

2. Механическая работа совершается за счёт изменения внутренней энергии «рабочего тела». В соответствии с первым началом термодинамики для круговых процессов должно выполняться равенство

$$\delta Q_1 = dA + \delta Q_2, \quad (1)$$

где δQ_1 – количество тепла, забираемое у нагревателя «рабочим телом», δQ_2 – количество тепла, получаемое холодильником от «рабочего тела».

3. Производство работы осуществляется за счёт изменения внутренней энергии газообразного «рабочего тела». Максимальной внутренней энергия будет в момент воспламенения топливно-воздушной смеси, которая в ДВС и является «рабочим телом». В конце рабочего хода поршня запас внутренней энергии «рабочего тела» уменьшается.



Пример № 2. В результате кругового процесса газ совершил работу $\delta A = 1$ Дж и передал холодильнику $\delta Q_2 = 4,2$ Дж. Определить термодинамический коэффициент полезного действия цикла η .

1. Термический коэффициент полезного действия (КПД) цикла равен

$$\eta = \frac{\delta Q_1 - \delta Q_2}{Q_1}. \quad (1)$$

2. Определим количество тепла, получаемого «рабочим телом» от нагревателя

$$\delta Q_1 = \delta Q_2 + A = 5,2 \text{ Дж}. \quad (2)$$

3. Подставим значение δQ_1 в уравнение (1)

$$\eta = \frac{5,2 - 4,2}{5,2} \cong 0,19.$$

(3)

Пример № 3. Совершая замкнутый круговой процесс, газ получил от нагревателя количество теплоты $\delta Q_1 = 4$ кДж. Определить работу газа при протекании цикла, если его термический КПД $\eta = 0,1$.

1. Запишем уравнение термического КПД и определим количество тепла δQ_2 , отдаваемое газом холодильнику

$$\eta = \frac{\delta Q_1 - \delta Q_2}{\delta Q_1}, \Rightarrow \delta Q_2 = \delta Q_1 - \eta \delta Q_1 = \delta Q_1 (1 - \eta). \quad (1)$$

2. Воспользовавшись уравнением (2) предыдущей задачи, определим работу цикла
- $$A = \delta Q_1 - \delta Q_2 = \delta Q_1 - \delta Q_1(1 - \eta) = \delta Q_1 \eta = 0,4 \text{ кДж} . \quad (2)$$

2.4.4. Идеальный двухатомный газ, содержащий $\nu = 1$ моль вещества, совершает цикл, состоящий из двух изохор и двух изобар. Наименьший объём $V_{\min} = 10$ л, наибольший – $V_{\max} = 20$ л, наименьшее давление, при этом, составляет $p_{\min} = 246$ кПа, наибольшее – $p_{\max} = 410$ кПа. Построить график цикла. Определить температуру T для характерных точек процесса и совершаемую за цикл работу.

1. Определим, используя уравнение Клапейрона – Менделеева, температуру характерных точек процесса

$$T_1 = \frac{p_1 V_1}{\nu R} = \frac{246 \cdot 10^3 \cdot 10 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 8,3} \cong 296 \text{ К} , \quad (1)$$

$$T_2 = \frac{p_2 V_1}{\nu R} = \frac{410 \cdot 10^3 \cdot 10 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 8,3} \cong 494 \text{ К} , \quad (2)$$

$$T_3 = \frac{p_2 V_3}{\nu R} = \frac{410 \cdot 10^3 \cdot 20 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 8,3} \cong 988 \text{ К} , \quad (3)$$

$$T_4 = \frac{p_1 V_3}{\nu R} = \frac{246 \cdot 10^3 \cdot 20 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 8,3} \cong 592 \text{ К} .$$

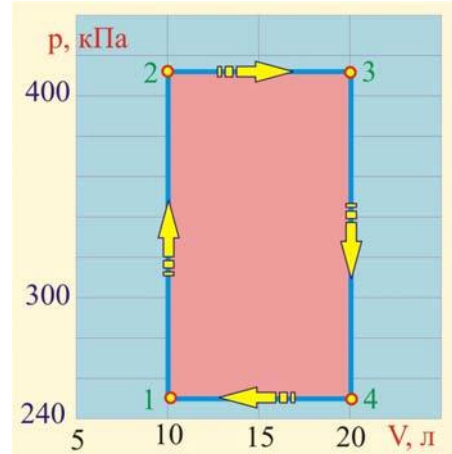
(4)

2. Определим количество тепла, отдаваемое газом охладителю на изохорном участке $1 \rightarrow 2$

$$Q_2 = \nu \frac{iR}{2} (T_2 - T_1) = 1 \cdot \frac{5 \cdot 8,3}{2} (494 - 296) \cong 4,1 \text{ кДж} . \quad (5)$$

3. Определим совершаемую за цикл работу, которая численно будет равна площади прямоугольника 1,2,3,4

$$\delta A = \Delta p \cdot \Delta V = (410 - 246) \cdot 10^3 \cdot 10 \cdot 10^{-3} = 1640 \text{ Дж} . \quad (6)$$



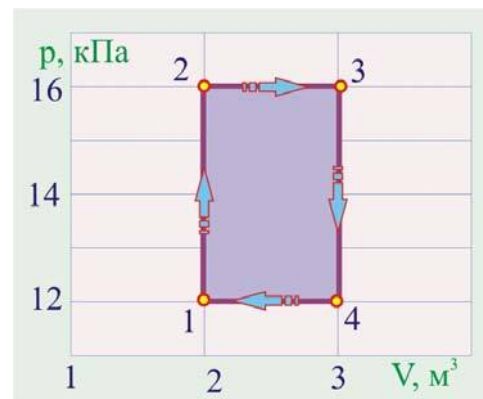
Пример № 5. Идеальный двухатомный газ в количестве $\nu = 1$ кмоль, совершает замкнутый цикл в соответствии с приведённым графиком. Определить количество теплоты δQ_1 , получаемое от нагревателя, количество тепла, отдаваемое охладителю δQ_2 , совершаемую за цикл работу δA и термический КПД процесса η .

1. Определим количество теплоты, получаемое газом от нагревателя, которое будет складываться из количества тепла $\delta Q_{1,2}$ на первом изобарном участке цикла $1 - 2$ и количества тепла $\delta Q_{2,3}$ на первом изохорном участке $2 - 3$

$$Q_{1 \rightarrow 2} = \nu \frac{iR}{2} \Delta T = \nu \frac{iR}{2} \frac{(p_{\max} - p_{\min}) V_{\min}}{\nu R} \cong 2 \cdot 10^4 \text{ Дж} , \quad (1)$$

$$Q_{2 \rightarrow 3} = \nu \frac{i+2}{2} R \frac{p_{\max} \Delta V}{\nu R} \cong 3,5 \cdot 1,6 \cdot 10^4 \cdot 1 \cong 5,6 \cdot 10^4 \text{ Дж} . \quad (2)$$

$$\delta Q_1 = Q_{1 \rightarrow 2} + Q_{2 \rightarrow 3} = 7,6 \cdot 10^4 \text{ Дж} . \quad (3)$$



2. Найдём количество тепла δQ_2 , отдаваемое охладителю на участках цикла 3,4,1

$$Q_{3 \rightarrow 4} = -\frac{i}{2}(p_{\min} - p_{\max})V_{\max} \cong \frac{5}{2} 4 \cdot 10^3 \cdot 3 \cong 3 \cdot 10^4, \quad (4)$$

$$Q_{4 \rightarrow 1} = \nu \frac{i+2}{2} R \frac{p_{\min} \Delta V}{\nu R} \cong 3,5 \cdot 1,2 \cdot 10^4 \cdot 1 \cong 4,2 \cdot 10^4 \text{ Дж},$$

(5)

$$\delta Q_2 = Q_{3 \rightarrow 4} + Q_{4 \rightarrow 1} = 7,2 \cdot 10^4 \text{ Дж}. \quad (6)$$

3. Работа, совершаемая за один цикл

$$A = \Delta p \cdot \Delta V = 4 \cdot 10^3 \cdot 1 = 400 \text{ Дж}. \quad (7)$$

4. Термический КПД процесса

$$\eta = \frac{A}{Q_1} \cong \frac{400}{7,6 \cdot 10^3} \cong 0,0526 \text{ (5,26\%)}. \quad (8)$$

Пример № 6. Идеальный двухатомный газ, содержащий $\nu = 1$ моль вещества, находится под давлением $p_1 = 0,1$ МПа при температуре $T_1 = 300$ К, нагревают при постоянном объёме до давления $p_2 = 0,2$ МПа. После этого газ расширился до начального давления, а затем изобарно сжат до начального объёма V_1 . Построить график цикла, определить характерные температуры и термический КПД η .

1. Определим, используя уравнение Клапейрона – Менделеева, начальный объём газа

$$p_1 V_1 = \nu R T_1, \quad (1)$$

$$V_1 = \frac{\nu R T_1}{p_1} = \frac{1 \cdot 8,3 \cdot 300}{1 \cdot 10^5} \cong 0,025 \text{ м}^3. \quad (2)$$

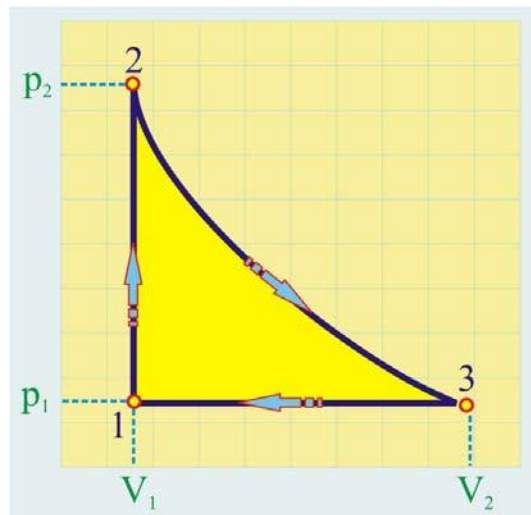
2. Определим температуру в точке цикла 2

$$T_2 = \frac{p_2 V_1}{\nu R} \cong \frac{2 \cdot 10^5 \cdot 2,5 \cdot 10^{-2}}{8,3} = 602 \text{ К}$$

3. Поскольку участок цикла 2 – 3 является изохорой, то $T_2 = T_3$

4. Определим конечный объём газа при окончании изотермического расширения

$$V_2 = \frac{\nu R T_2}{p_1} = \frac{1 \cdot 8,3 \cdot 602}{1 \cdot 10^5} \cong 0,05 \text{ м}^3. \quad (3)$$



5. Работа при изотермическом расширении определится уравнением

$$A_{2 \rightarrow 3} = \nu R T_3 \ln \frac{V_2}{V_1} \cong 8,3 \cdot 602 \cdot \ln 2 \cong 3,5 \cdot 10^3 \text{ Дж}. \quad (4)$$

6. Количество тепла δQ_1 , получаемое от нагревателя на участках цикла 1→2→3

$$Q_{1 \rightarrow 2} = \nu \frac{iR}{2} \Delta T = \nu \frac{iR}{2} \frac{(p_2 - p_1)V_1}{\nu R} = \frac{i}{2} (p_2 - p_1)V_1 \cong 6,25 \cdot 10^3 \text{ Дж}, \quad (5)$$

$$Q_{2 \rightarrow 3} = A = 3,5 \cdot 10^3 \text{ Дж}, \quad (6)$$

$$\delta Q_1 = Q_{1 \rightarrow 2} + Q_{2 \rightarrow 3} \cong 10 \cdot 10^3 \text{ Дж}. \quad (7)$$

7. Количество тепла, отдаваемое охладителю на участке 3→1

$$\delta Q_2 = Q_{3 \rightarrow 1} = \nu \frac{i+2}{2} R (T_3 - T_1) \cong 8,7 \cdot 10^3 \text{ Дж}. \quad (8)$$

8. Определим термический КПД цикла

$$\eta = \frac{\delta Q_1 - \delta Q_2}{\delta Q_1} \cong \frac{10 - 8,7}{10} \cong 0,13 \text{ (13\%)}. \quad (9)$$

Пример № 7. Одноатомный газ, содержащий количество вещества $\nu = 100$ моль, под давлением $p_1 = 0,1$ МПа занимал объём $V_1 = 5$ м³. Газ сжимался изобарно до объёма $V_2 = 1$ м³, затем сжимался адиабатно и расширялся при постоянной температуре до начального объёма и начальной температуры. Построить график процесса. Найти температуры T_1 , T_2 , объёмы V_2 , V_3 и давление p_3 , соответствующие характерным точкам цикла. Определить количество тепла δQ_1 , получаемое от нагревателя и количество тепла δQ_2 , отдаваемое охладителю. Вычислить работу, производимую за весь цикл и термический КПД η .

1. Определим начальную температуру газа T_1

$$T_1 = \frac{p_1 V_1}{\nu R} \cong 600 \text{ К}. \quad (1)$$

2. Температура T_2 в конце процесса изобарного сжатия газа

$$T_2 = \frac{p_1 V_2}{\nu R} \cong 120 \text{ К}. \quad (2)$$

3. Показатель адиабаты на участке процесса 2→3

$$\gamma = \frac{i+2}{i} = \frac{3+2}{3} \cong 1,67. \quad (3)$$

4. Определим объём V_3 , с учётом того, что переход газа из состояния 2 в состояние 3 происходит по адиабатной схеме

$$\frac{p_3}{p_2} = \left(\frac{V_2}{V_3} \right)^\gamma. \quad (4)$$

Давление в точке 3 выразим из уравнения изотермы 3→4

$$p_3 V_3 = p_1 V_1, \Rightarrow p_3 = \frac{p_1 V_1}{V_3}. \quad (5)$$

5. Подставим значение p_3 из уравнения (5) в уравнение (4), которое разрешим относительно V_3

$$\frac{p_1 V_1}{V_3 p_2} = \frac{V_2^\gamma}{V_3^\gamma}, \quad p_1 = p_2, \Rightarrow V_3 = \left(\frac{V_2^\gamma}{V_1} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \cong \left(\frac{1}{5} \right)^{1,49} \cong 0,09 \text{ м}^3. \quad (6)$$

6. Определим далее давление p_3 , воспользовавшись уравнением (5)

$$p_3 = \frac{p_2 V_2}{V_3} \cong \frac{1 \cdot 10^5 \cdot 1}{0,09} \cong 1 \text{ МДж}. \quad (7)$$

7. Определим количество тепла δQ_2 , отдаваемое газом охладителю

$$Q_{1 \rightarrow 2} = \nu C_p (T_3 - T_2) = \nu \frac{i+2}{2} R (T_3 - T_2) \cong 830 \frac{3+2}{2} 480 \cong 1 \text{ МДж}. \quad (8)$$

8. Определим количество тепла δQ_1 получаемое газом

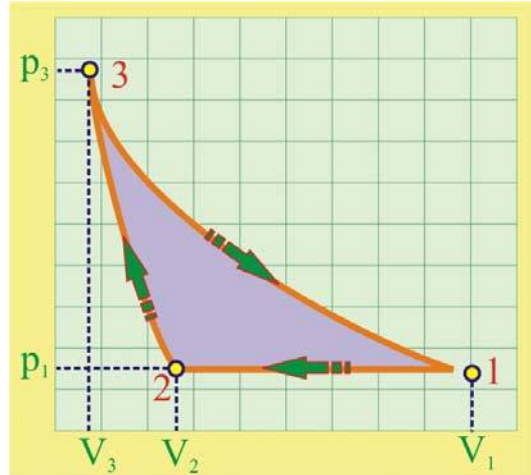
$$\delta Q_1 = \nu R T_1 \ln \frac{V_1}{V_3} = 830 \cdot 600 \cdot \ln 55,5 \cong 2 \text{ МДж}. \quad (13)$$

9. Определим термический КПД процесса

$$\eta = \frac{\delta Q_1 - \delta Q_2}{\delta Q_1} = 0,5 \text{ (50\%)}. \quad (14)$$

10. Работа, совершаемая за один цикл

$$A_{1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 1} = \delta Q_1 - \delta Q_2 = 1 \text{ МДж}. \quad (15)$$



Пример № 8. Идеальный многоатомный газ совершает цикл, состоящий из двух изохор и двух изобар, причём наибольшее давление в два раза превосходит наименьшее давление, а наибольший объём в четыре раза превосходит наименьший объём. Определить термический КПД цикла.

1. Определим, используя уравнение Клапейрона – Менделеева, характерные температуры процесса

$$T_1 = \frac{p_1 V_1}{\nu R}, \quad T_2 = \frac{2p_1 V_1}{\nu R}, \quad (1)$$

$$T_3 = \frac{2p_1 4V_1}{\nu R}, \quad T_4 = \frac{p_1 4V_1}{\nu R}, \quad (2)$$

2. Количество тепла δQ_1 , получаемое многоатомным газом на участках $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$

$$Q_{1 \rightarrow 2} = \nu R \frac{i}{2} (T_2 - T_1) = 3p_1 V_1, \quad (3)$$

$$Q_{2 \rightarrow 3} = \nu R \frac{i+2}{2} (T_3 - T_2) = 24p_1 V_1, \quad (4)$$

$$\delta Q_1 = Q_{1 \rightarrow 2} + Q_{2 \rightarrow 3} = 27p_1 V_1. \quad (5)$$

3. Количество тепла δQ_2 , отдаваемое газом охладителю на участках процесса $3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$

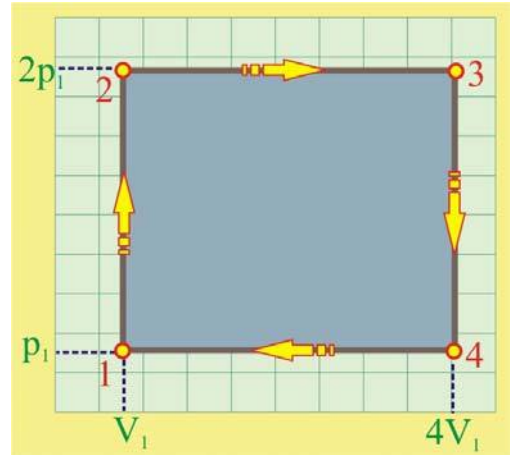
$$Q_{3 \rightarrow 4} = \nu R \frac{i}{2} (T_3 - T_4) = 12p_1 V_1, \quad (6)$$

$$Q_{4 \rightarrow 1} = \nu R \frac{i+2}{2} (T_4 - T_1) = 12p_1 V_1, \quad (7)$$

$$\delta Q_2 = Q_{3 \rightarrow 4} + Q_{4 \rightarrow 1} = 24p_1 V_1. \quad (8)$$

4. Определим термический коэффициент процесса

$$\eta = \frac{\delta Q_1 - \delta Q_2}{\delta Q_1} = \frac{27 - 24}{27} \cong 0,11 (11\%). \quad (9)$$



Пример № 9. Идеальный газ, совершающий цикл Карно, $2/3$ количества тепла δQ_1 , получаемого от нагревателя, отдаёт охладителю, температура которого составляет $T_2 = 280$ К. Определить температуру T_1 нагревателя.

1. Определим термический КПД процесса

$$\eta = \frac{\delta Q_1 - 2/3 Q_1}{Q_1} \cong 0,33. \quad (1)$$

2. Запишем далее уравнение для КПД цикла Карно

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad \Rightarrow \quad T_1 = \frac{T_2}{1 - \eta} = \frac{280}{1 - 0,33} \cong 418 \text{ К}. \quad (2)$$

Пример № 10. Идеальный газ совершает цикл Карно. Температура охладителя равна $T_2 = 290$ К. Во сколько раз увеличится КПД цикла если температура нагревателя повышается с $T_{1(\min)} = 400$ К до $T_{1(\max)} = 600$ К?

1. Определим КПД цикла для заданных температур нагревателя

$$\eta_{\min} = \frac{T_{1(\min)} - T_2}{T_{1(\min)}} = \frac{400 - 290}{400} \cong 0,275, \quad (1)$$

$$\eta_{\max} = \frac{T_{l(\max)} - T_2}{T_{l(\max)}} \frac{600 - 290}{600} \cong 0,517. \quad (2)$$

2. Определим отношение коэффициентов полезного действия цикла

$$\eta_{\max} / \eta_{\min} = 1,88. \quad (3)$$

Пример № 10. Идеальный газ совершает цикл Карно. Температура T_1 нагревателя в три раза выше температуры охладителя T_2 . В течение цикла нагреватель передаёт газу количество теплоты $\delta Q_1 = 42$ кДж. Какую работу A совершил газ?

1. Определим КПД заданного цикла

$$\eta = \frac{T_1 - 0,33T_1}{T_1} = 0,667. \quad (1)$$

2. Работа, совершаемая газом за один цикл, определится уравнением

$$A = \delta Q_1 \eta = 42 \cdot 10^3 \cdot 0,667 \cong 28 \text{ кДж}. \quad (2)$$

Пример № 11. Идеальный газ совершает цикл Карно. Температура нагревателя равна $T_1 = 470$ К, температура охладителя – $T_2 = 280$ К. В течение цикла газ совершает работу $A = 100$ Дж. Определить термический КПД цикла η и количество теплоты, отдаваемое газом при его изотермическом сжатии.

1. Термический КПД цикла

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \cong 0,4. \quad (1)$$

2. Определим количество тепла δQ_1 , получаемое газом от нагревателя

$$\eta = \frac{A}{\delta Q_1}, \Rightarrow \delta Q_1 = \frac{A}{\eta} = 250 \text{ Дж}, \quad (2)$$

с другой стороны, для цикла Карно можно записать для работы следующее соотношение

$$A = \delta Q_1 - \delta Q_2, \Rightarrow \delta Q_2 = \delta Q_1 - A = 150 \text{ Дж}. \quad (3)$$

Пример № 12. Идеальный газ совершает цикл Карно. Температура нагревателя T_1 в четыре раза выше температуры охладителя T_2 . Какую долю ζ количества тепла, получаемого за один цикл, газ отдаёт охладителю?

1. Определим термический КПД процесса

$$\eta = \frac{4T_2 - T_2}{4T_2} = 0,75. \quad (1)$$

2. Запишем значение термического КПД через количество теплоты

$$\eta = \frac{\delta Q_1 - \delta Q_2}{\delta Q_1} = 1 - \frac{\delta Q_2}{\delta Q_1} = 1 - \zeta, \Rightarrow \zeta = 0,25. \quad (2)$$

Пример № 13. Идеальный газ, совершающий цикл Карно, получив от нагревателя $\delta Q_1 = 4,2$ кДж теплоты, совершил работу $A = 590$ Дж. Определить величину термического КПД цикла и отношение температур нагревателя T_1 и охладителя T_2 .

1. Определим термический КПД

$$\eta = \frac{A}{\delta Q_1} = \frac{590}{4200} \cong 0,14. \quad (1)$$

2. Запишем уравнение термического КПД следующим образом

$$\eta = \frac{\delta Q_1 - \delta Q_2}{\delta Q_1} = 1 - \frac{\delta Q_2}{\delta Q_1}. \quad (2)$$

3. Определим из уравнения (2) отношение $\delta Q_1/\delta Q_2$

$$\frac{\delta Q_2}{\delta Q_1} = 1 - \eta \cong 0,86, \quad (3)$$

откуда видно, что $-\delta Q_1/\delta Q_2 \cong 1,16$.

Пример №14. Идеальный газ совершает цикл Карно, совершая на стадии изотермического расширения работу $A = 5$ Дж. Определить работу изотермического сжатия, если термический КПД цикла $\eta = 0,2$.

1. Количество тепла δQ_1 , получаемое газом от нагревателя

$$\delta Q_1 = \frac{A}{\eta} = 25 \text{ Дж}. \quad (1)$$

2. Количество тепла δQ_2 , отдаваемое газом охладителю

$$\eta = \frac{\delta Q_1 - \delta Q_2}{\delta Q_1}, \Rightarrow \delta Q_2 = 20 \text{ Дж}. \quad (2)$$

3. Работа изотермического сжатия газа

$$A_2 = \eta \cdot \delta Q_2 = 4 \text{ Дж}. \quad (3)$$

Пример № 15. Наименьший объём газа участвующего в цикле Карно $V_1 = 0,153 \text{ м}^3$. Определить наибольший объём этого газа V_3 , если в конце изотермического расширения объём газа составляет $V_2 = 0,6 \text{ м}^3$, а в конце изотермического сжатия – $V_4 = 0,189 \text{ м}^3$.

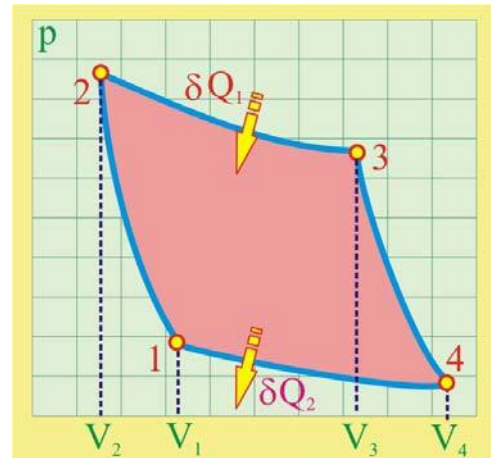
1. Количество тепла, получаемое газом от нагревателя и отдаваемое охладителю, определяются как

$$\delta Q_1 = \nu RT \ln \frac{V_3}{V_2}. \quad (1)$$

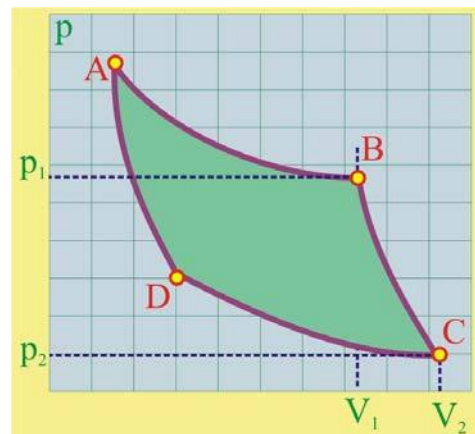
$$\delta Q_2 = \nu RT \ln \frac{V_4}{V_1}. \quad (2)$$

2. Составим очевидную пропорцию

$$\frac{V_3}{V_2} = \frac{V_4}{V_1}, \Rightarrow V_3 = \frac{V_2 \cdot V_4}{V_1} \cong 0,74 \text{ м}^3. \quad (3)$$



Пример № 16. Идеальный двухатомный газ совершает цикл Карно, график которого приведен на рисунке. Объёмы газа в точках В и С соответственно равны $V_1 = 0,012 \text{ м}^3$ и $V_2 = 0,016 \text{ м}^3$. Определить термический КПД цикла.



1. Определим показатель адиабаты идеального двухатомного газа

$$\gamma = \frac{i+2}{i} = \frac{5+2}{5} \cong 1,4. \quad (1)$$

2. Поскольку точки В и С лежат на адиабате, то справедливы соотношения следующие соотношения между начальными и конечными параметрами процесса

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = \left(\frac{0,012}{0,016} \right)^{0,4} \cong 0,891. \quad (2)$$

3. Определим далее КПД цикла, из условия что точка В соответствует температуре нагревателя T_1 , а точка С температуре охладителя T_2

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - 0,891 \cong 0,11 \text{ (11\%)}. \quad (3)$$

Пример № 17. В цилиндрах карбюраторного двигателя внутреннего сгорания газ сжимается политропически до $V_2 = V_1/6$. Начальное давление в цилиндре равно $p_1 = 90 \text{ кПа}$, начальная температура – $T_1 = 400 \text{ К}$. Определить давление p_2 и температуру T_2 в конце процесса сжатия газа. Показатель политропы равен $n = 1,3$.

1. Запишем уравнение политропического процесса

$$p_1 V_1^n = p_2 V_2^n. \quad (1)$$

2. Выразим в уравнении (1) величину V_2 через V_1

$$p_1 V_1^n = p_2 \left(\frac{V_1}{6} \right)^n, \Rightarrow p_2 = p_1 6^n \cong 924 \text{ Па}. \quad (2)$$

3. Запишем уравнение политропического процесса через его начальную и конечную температуру

$$T_1 V_1^{n-1} = T_2 V_2^{n-1}, \quad (3)$$

или, после замены V_2 , получим

$$T_1 V_1^{n-1} = T_2 \left(\frac{V_1}{6} \right)^{n-1}, \quad (4)$$

откуда

$$T_2 = T_1 \cdot 6^{n-1} = 400 \cdot 6^{0,3} \cong 684,7 \text{ К}. \quad (5)$$

Пример № 18. К воде с массой $m_1 = 5 \text{ кг}$ с температурой $T_1 = 280 \text{ К}$ добавили $m_2 = 8 \text{ кг}$ воды с температурой $T_2 = 350 \text{ К}$. Определить температуру смеси и изменение энтропии, при смешивании воды

1. Установившуюся после перемешивания температуру определим из уравнения теплового баланса

$$cm_1(\theta - T_1) = cm_2(T_2 - \theta), \Rightarrow \theta = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2} \cong 323 \text{ К}. \quad (1)$$

2. Определим энтропии масс m_1 и m_2 воды

$$S_1 = \int_{T_1}^{\theta} \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{\theta} \frac{cm_1 dT}{T} = cm_1 \ln \frac{\theta}{T_1} \cong 3 \cdot 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}, \quad (2)$$

$$S_2 = \int_{T_2}^{\theta} \frac{dQ}{T} = \int_{T_2}^{\theta} \frac{cm_2 dT}{T} = cm_2 \ln \frac{\theta}{T_1} = -2,7 \cdot 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}. \quad (3)$$

3. Определим изменение энтропии при смешивании воды массами m_1 и m_2

$$\Delta S = S_1 + S_2 = 300 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}. \quad (4)$$

Пример № 19. В результате изохорного нагрева водорода давление увеличилось в два раза. Определить изменение энтропии водорода ΔS , если масса газа равна $m = 1 \cdot 10^{-3}$ кг.

1. Изменение энтропии в общем виде записывается следующим образом

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T}. \quad (1)$$

2. Для изохорного процесса первое начало термодинамики имеет вид

$$dQ = \Delta U = \frac{m}{\mu} C_v dT, \quad (2)$$

$$dQ = \Delta U = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} R dT, \quad (3)$$

3. Подставим значение dQ из уравнения (3) в уравнение (1)

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} R \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} R \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (4)$$

4. Определим отношение температур, рассмотрев систему уравнений Клапейрона – Менделеева для заданных состояний водорода

$$\left. \begin{aligned} p_1 V &= \nu R T_1 \\ 2p_1 V &= \nu R T_2 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = 2. \quad (5)$$

5. Вычислим изменение энтропии с учётом уравнения (5)

$$\Delta S = \frac{1 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 10^{-3}} \frac{5}{2} \cdot 8,3 \cdot 0,7 \cong 7,26 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}. \quad (6)$$

Пример № 20. Найти изменение энтропии ΔS при изобарном расширении азота массой $4 \cdot 10^{-3}$ кг от объёма $V_1 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ до $V_2 = 9 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$.

1. Изменение энтропии при переходе газа из состояния 1 в состояние 2 в общем случае определяется уравнением

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T}, \quad (1)$$

где dQ в соответствии с первым началом термодинамики для изобарного процесса определяется как

$$dQ = dU + \delta A = \frac{m}{\mu} C_p dT = \frac{m}{\mu} \frac{i+2}{2} R dT. \quad (2)$$

2. Совместим уравнения (2) и (1)

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} \frac{i+2}{2} R \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = \frac{m}{\mu} \frac{i+2}{2} R \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (3)$$

3. Определим отношение температур по аналогии с уравнением (5) предыдущей задачи

$$\left. \begin{aligned} pV_1 &= \nu RT_1 \\ pV_2 &= \nu RT_2 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \frac{9}{5} = 1,8. \quad (4)$$

4. Вычислим изменение энтропии, подставив отношение температур из уравнения (5) в уравнение (3)

$$\Delta S = \frac{4 \cdot 10^{-3}}{28 \cdot 10^{-3}} \frac{5+2}{2} \cdot 8,3 \cdot \ln 1,8 \cong 2,44 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}. \quad (5)$$

Пример № 21. Лёд массой $m = 0,2$ кг, взятый при температуре $T_1 = 263$ К был нагрет до температуры $T_2 = 273$ К и расплавлен. Образовавшуюся воду нагрели до температуры $T_3 = 283$ К. Определить изменение энтропии указанных процессов.

1. Изменение энтропии при нагревании льда от температуры T_1 до температуры T_2

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_1 m dT}{T} = c_1 m \ln \frac{T_2}{T_1} \cong 4187 \cdot 0,2 \cdot \ln 1,03 \cong 31,2 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}. \quad (1)$$

2. Изменение энтропии при плавлении льда

$$\Delta S_2 = \int_1^2 \frac{dQ}{T_0} = \frac{m\lambda}{T_0} = \frac{0,2 \cdot 3,3 \cdot 10^5}{273} \cong 242 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}, \quad (2)$$

где λ – удельная теплота плавления льда, $T_0 = 273$ К – температура плавления льда.

3. Изменение энтропии при нагревании воды от $T_0 = 273$ К до $T_3 = 283$ К

$$\Delta S_3 = \int_{T_0}^{T_3} \frac{c_2 m dT}{T} = c_2 m \ln \frac{T_3}{T_0} \cong 4182 \cdot 0,2 \cdot \ln \frac{283}{273} \cong 30 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}. \quad (3)$$

4. Общее изменение энтропии

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 \cong 303 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}. \quad (4)$$

Пример № 22. Два одинаковых тела, нагретых до разных температур, приводятся в тепловой контакт друг с другом. Температуры тел уравниваются. Покажите, что при этом процессе энтропия системы увеличивается.

1 При теплообмене справедливо уравнение теплового баланса

$$c_1 m_1 (T_1 - \Theta) = c_2 m_2 (\Theta - T_2), \quad (1)$$

с учётом того, что массы m_1, m_2 и теплоёмкости c_1, c_2 – соответственно одинаковы, то

$$T_1 - \Theta = \Theta - T_2 \Rightarrow \Theta = \frac{T_1 + T_2}{2} \Rightarrow \Theta \leq T_1; \Theta \geq T_2. \quad (2)$$

2 Изменение энтропии тел в процессе теплообмена составит:

$$\Delta S = \frac{c_2 m_2 (\Theta - T_2)}{\Theta} - \frac{c_1 m_1 (T_1 - \Theta)}{\Theta}, \quad (3)$$

или

$$\Delta S = \frac{cm}{\Theta} [2\Theta(T_1 - T_2)] = 2cm(T_1 - T_2) \geq 0. \quad (4)$$

Пример № 23. Найдите приращение энтропии 1 кг льда при его плавлении.

1. Процесс перехода вещества из одного состояния в другое происходит в данном случае без изменения температуры, поэтому изменение энтропии будет вызвано только плавлением, т.е.

$$\Delta s = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T_0} = \frac{m\lambda}{T_0} \cong 1245 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}. \quad (1)$$

Пример № 24. На сколько возрастет энтропия 1 кг воды, находящейся при температуре 293 К, при превращении ее в пар?

1 Изменение энтропии при нагревании данной массы воды до температуры кипения T_2 составит:

$$\Delta s_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{cm dT}{T} = cm \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad (1)$$

$$\Delta s_1 = 1 \cdot 4190 \cdot \ln 1,366 \cong 1307 \text{ Дж / К}. \quad (2)$$

2 Изменение энтропии в процессе фазового перехода воды из жидкого состояния в газообразное

$$\Delta s_2 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T_2} = \frac{mr}{T_2} \cong 6058 \text{ Дж / К}. \quad (3)$$

3 Суммируя уравнения (1) и (2), получим возрастание энтропии при нагревании и испарении 1 кг воды

$$\Delta s = \Delta s_1 + \Delta s_2 \cong 7365 \text{ Дж / К}. \quad (4)$$

Пример № 25. Найдите приращение энтропии водорода при расширении его от объема V_1 до $2 V_1$: а) в вакууме; б) при изотермическом процессе. Масса водорода составляет величину $-m$.

1. Изменение энтропии при переходе водорода из состояния 1 в состояние 2 определяется уравнением

$$\Delta s = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad (1)$$

В соответствии с первым началом термодинамики

$$\delta Q = dU + PdV = \nu C_v dT + PdV. \quad (2)$$

Второе слагаемое уравнения (2) содержит две переменных величины P и V , поэтому необходимо сделать замену на основе уравнения Клапейрона – Менделеева

$$P = \nu RT/V, \quad (3)$$

тогда

$$\delta Q = \nu C_v dT + \nu RT(dV/V). \quad (4)$$

2. Запишем уравнение (1) с учётом значения изменения количества тепла (4)

$$\Delta s = \left(\nu C_v \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + \nu R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \right), \quad (5)$$

интегрируя которое, получим

$$\Delta s = \nu C_v \ln(T_2/T_1) + \nu R \ln(V_2/V_1). \quad (6)$$

3. Поскольку процесс изменения состояния происходит при постоянной температуре, то в обоих случаях увеличение энтропии составит

$$\Delta s = \nu R \ln(V_2/V_1) = \nu R \ln 2. \quad (7)$$

Пример № 26. Вычислите приращение энтропии водорода массы m при переходе его от объема V_1 и температуры T_1 к объему V_2 и температуре T_2 , если газ: а) нагревается при постоянном объеме V_1 , а затем изотермически расширяется; б) расширяется при постоянной температуре T_1 до объема V_2 , затем нагревается при постоянном объеме; в) адиабатически расширяется до объема V_2 , а затем нагревается при постоянном объеме.

1. Изменение энтропии во всех трёх заданных случаях будет одинаковым, потому что

$$\delta Q = dU + \delta A = \frac{m}{\mu} C_v dT + \frac{m}{\mu} \frac{RT}{V} dV, \quad (1)$$

$$\Delta s = \frac{1}{T} \left(\frac{m}{\mu} \frac{i}{2} R dT + \frac{m}{\mu} \frac{RT}{V} dV \right), \quad (2)$$

$$\Delta s = \frac{m}{\mu} R \int_1^2 \left(\frac{3}{2} \frac{dT}{T} + \frac{dV}{V} \right), \quad (3)$$

$$\Delta s = \frac{m}{\mu} R \left[\ln \frac{V_2}{V_1} + \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{3}{2}} \right] = \frac{m}{\mu} R \ln \left[\frac{V_2}{V_1} + \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{3}{2}} \right]. \quad (4)$$

Пример № 27. Кусок льда массы 0,1 кг при температуре 0° С бросают в теплоизолированный сосуд, содержащий 2 кг бензола при 50° С. Найдите приращение энтропии системы после установления равновесия. Удельная теплоемкость бензола 1,75 кДж/(кг·К).

1. Определим установившуюся температуру, используя уравнение теплового баланса

$$m_1 \lambda_1 + c_2 m_2 (\Theta - T_2) = c_3 m_3 (T_3 - \Theta), \quad (1)$$

$$\Theta = \frac{c_3 m_3 T_3 + c_2 m_2 T_2 - \lambda_1 m_1}{c_2 m_2 + c_3 m_3} \cong 309 \text{ К}.$$

(2)

2. Изменение энтропии при плавлении льда

$$\Delta s_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_1}{T_1} = -\frac{m_1 \lambda_1}{T_1} = 123 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}. \quad (3)$$

3. Изменение энтропии при нагревании образовавшейся из льда воды

$$\Delta s_2 = \int_{T_2}^{\Theta} \frac{m_2 c_2 dT}{T} = m_2 c_2 \ln \frac{\Theta}{T_2} \cong 52 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}. \quad (4)$$

4. Изменение энтропии при охлаждении бензола

$$\Delta s_3 = -\int_{\Theta}^{T_3} \frac{m_3 c_3 dT}{T} = m_3 c_3 \ln \frac{T_3}{\Theta} = -155 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}. \quad (5)$$

5. Общее изменение энтропии

$$\Delta s = \Delta s_1 + \Delta s_2 - \Delta s_3 \cong 20 \text{ Дж/К}. \quad (6)$$

Пример № 28. Водород массой $m = 6 \cdot 10^{-3}$ кг расширяется изотермически, давление изменяется от $p_1 = 0,1$ МПа до $p_2 = 0,05$ МПа. Определите изменение энтропии процесса ΔS .

1. Изменение энтропии при изменении состояния газа определяется уравнением

$$\Delta s = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad (1)$$

2. В соответствии с первым началом термодинамики

$$\delta Q = dU + \delta A = \frac{m}{\mu} C_v dT + p dV. \quad (2)$$

3. Запишем уравнение (2) выразив величину давления из уравнения Клапейрона – Менделеева

$$p = \frac{m}{\mu} \frac{RT}{V}, \quad (3)$$

и подставим его в уравнение (2)

$$\delta Q = \frac{m}{\mu} \frac{i+2}{2} dT + \frac{m}{\mu} \frac{RT}{V} dV. \quad (4)$$

4. Подставим значение δQ из уравнения (4) в уравнение (1)

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{m}{\mu} \frac{i+2}{2} d\frac{T}{T} + \int_1^2 \frac{1}{T} \frac{m}{\mu} \frac{RT}{V} dV = \frac{m}{\mu} \frac{i+2}{2} \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (5)$$

5. Для изотермического процесса можно записать следующие очевидные соотношения

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2}, \quad T = \text{const}, \Rightarrow \ln \frac{T_2}{T_1} = 0. \quad (6)$$

6. Таким уравнение (5) с учётом соотношений (6) можно переписать следующим образом

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} R \ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{6 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 10^{-3}} \cdot 8,3 \cdot \ln \frac{0,1}{0,05} \cong 17,26 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}. \quad (7)$$

Пример № 29. Изменение энтропии между адиабатами в цикле Карно составляет $\Delta S = 4,2 \text{ кДж/К}$, изотермы процесса соответствуют разности температур $\Delta T = 100 \text{ К}$. Найдите количество теплоты трансформирующееся в работу в этом цикле.

1. Запишем уравнение изменения энтропии

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} \cong \frac{\delta Q_1}{T_1}, \quad (1)$$

и выразим из него температуру нагревателя

$$T_1 = \frac{\delta Q_1}{\Delta S}. \quad (2)$$

2. Запишем уравнение КПД цикла

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{\Delta T \Delta S}{\delta Q_1} = \frac{A}{\delta Q_1}. \quad (3)$$

3. На основании уравнения (2) величину работы, можно определить следующим образом

$$A = \Delta S \Delta T = 4,2 \cdot 10^3 \cdot 100 = 4,2 \cdot 10^5 \text{ Дж}. \quad (4)$$

Пример № 30. Лёд массой $m_1 = 2 \text{ кг}$ при температуре $T_1 = 273 \text{ К}$ был превращён в воду той же температуры с помощью пара, имеющего температуру $T_2 = 373 \text{ К}$. Найдите массу израсходованного пара и изменение энтропии термодинамической системе вода пар.

1. Обозначим массу израсходованного пара через m_2 , удельную теплоёмкость пара c_2 , удельную теплоту плавления льда λ , удельную теплоту парообразования r . В этом случае уравнение теплового баланса, с учётом того, что пар при контакте со льдом превращается при конденсации в воду, запишется следующим образом

$$m_2 r + m_2 c_2 (T_2 - T_1) = m_1 \lambda. \quad (1)$$

2. Выразим из уравнения (1) искомую массу пара

$$m_2 = \frac{m_1 \lambda}{r + c_2 (T_2 - T_1)} \cong \frac{2 \cdot 3,3 \cdot 10^5}{2,2 \cdot 10^6 + 4200 \cdot 100} \cong 0,25 \text{ кг}. \quad (2)$$

3. Определим изменение энтропии системы лёд пар с учётом того, что пар конденсируется, а образовавшаяся при этом вода охлаждается, отдавая тепло льду

$$\Delta S = \int \frac{dQ_1}{T} - \int \frac{dQ_2}{T} + \int_{T_2}^{T_1} \frac{dQ_3}{T} = \frac{m_1 \lambda}{T_1} - \frac{m_2 r}{T_2} - \int_{T_2}^{T_1} \frac{c_2 m_2 dT}{T}, \quad (3)$$

$$\Delta S = \frac{m_1 \lambda}{T_1} - \frac{m_2 r}{T_2} - c_2 m_2 \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (4)$$

$$\Delta S = \frac{2 \cdot 3,3 \cdot 10^5}{273} - \frac{0,25 \cdot 2,2 \cdot 10^6}{337} - 4200 \cdot 0,25 \cdot 0,3 \cong 628 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}. \quad (5)$$

Пример № 31. Кислород массой $m = 2$ кг увеличил свой объём в $\zeta = 5$ раз один раз изотермически, другой – адиабатно. Определите изменение энтропии в каждом из указанных процессов.

1. Найдём изменение энтропии при изменении состояния газа по изотермической схеме

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T}, \quad (2)$$

где количество тепла $dQ = p dV$.

2. Выразим давление из уравнения Клапейрона – Менделеева

$$p = \frac{m}{\mu} \frac{RT}{V}, \Rightarrow dQ = \frac{m}{\mu} RT \frac{dV}{V}. \quad (3)$$

3. Подставим значение dQ из уравнения (3) в уравнение (1)

$$\Delta S_1 = \frac{m}{\mu} R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \frac{m}{\mu} R \ln \zeta \cong \frac{2}{32 \cdot 10^{-3}} \cdot 8,3 \cdot 1,6 = 830 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}. \quad (4)$$

4. Изменение энтропии при адиабатном расширении газа будет равно нулю, потому что $dQ = 0$, т.е. теплообмена с внешней средой не происходит.

Пример № 32. Водород массой $m = 0,1$ кг был изобарно нагрет при увеличении его объёма в $\zeta = 5$ раз, а затем водород изохорно охладили, так что давление уменьшилось в $\xi = 3$ раза. Определите изменение энтропии при осуществлении этих процессов.

1. Определим изменение энтропии при изобарном расширении газа

$$\Delta S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T}, \text{ где } dQ = dU + \delta A = \frac{m}{\mu} C_p dT = \frac{m}{\mu} \frac{i+2}{2} R dT, \quad (1)$$

$$\Delta S_1 = \frac{m}{\mu} \frac{i+2}{2} R \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = \frac{m}{\mu} \frac{i+2}{2} R \ln \zeta \cong 1596 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}. \quad (2)$$

2. Изменение энтропии при изохорном охлаждении водорода

$$\Delta S_2 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v m dT}{T \mu} = \frac{i}{2} \frac{m}{\mu} R \ln \frac{1}{\xi} = 2,5 \frac{0,1}{2 \cdot 10^{-3}} \cdot 8,3 \cdot (-1) = -1141 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}. \quad (3)$$

3. Определим изменение энтропии при осуществлении изобарного расширения и изохорного охлаждения

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 455 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}. \quad (4)$$

6. Реальные газы

6.1. Отклонения от закона Бойля – Мариотта

Запишем основное уравнение молекулярно-кинетической теории

$$pV = \frac{1}{3} Nmc^2, \quad (6.1)$$

где N – число молекул идеального газа, m – масса газа, c – средняя квадратичная скорость молекул. Для фиксированной массы газа при неизменной температуре правая часть уравнения сохраняет некоторое постоянное значение, следовательно, и произведение давления на объём тоже остаётся неизменным, в чём, собственно и заключается суть закона Бойля – Мариотта: для данной массы газа при постоянной температуре произведение его объёма на давление есть величина постоянная. Когда лабораторная техника позволила создавать высокие давления и низкие температуры, то оказалось, что закон выполняется при относительно низких давлениях и высоких температурах, причём при прочих равных условиях различные газы демонстрировали разную степень отклонения от закона Бойля – Мариотта. На рис. 6.1 приведены экспериментальные изотермы для углекислого газа CO_2 .

Отсутствие постоянства произведения давления на объём, вообще то не является удивительным, потому что при выводе уравнений идеального газа молекулы принимались за материальные точки, имеющие массу, но не обладающие объёмом. В случае, когда молекулы расположены на расстояниях, значительно превышающих их собственные размеры, такие допущения корректны, в случае высоких давлений плотность газов увеличивается, молекулы располагаются на расстояниях, при которых наблюдается взаимодействие между ними и начинает сказываться их собственный объём.

Радиус молекул большинства газов составляет $\approx 10^{-10}$ м, при этом одна молекула занимает объём порядка $\approx 4 \cdot 10^{-30}$ м³. При нормальных условиях в 1 см³ содержится $N \approx 2,7 \cdot 10^{19}$ молекул, которые имеют собственный объём $1,2 \cdot 10^{-6}$ м³, что составляет одну десятитысячную от всего объёма, занятого газом. Если бы закон Бойля – Мариотта сохранял свою справедливость, то газ при высоких давлениях должен был занять объём, равный суммарному объёму молекул. Кроме того, при низких температурах газы имеют свойство сжиматься и вообще переходить в твёрдое состояние, тут уж о соблюдении постоянства произведения давления на объём и речи быть не может.

Таким образом, основными причинами отклонения поведения газов от закона Бойля – Мариотта являются наличие у молекул собственного объёма и сил межмолекулярного взаимодействия. Взаимодействие между молекулами происходит на электрической основе, так как в простейшем случае одноатомная молекула состоит из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженной электронной оболочки.

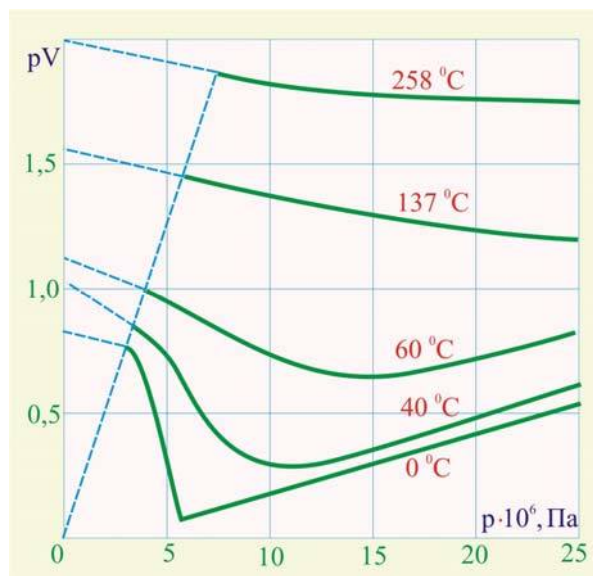


Рис. 6.1. Изотермы углекислого газа [1]

6.3. Примеры использования уравнения Ван-дер-Ваальса

Пример № 1. В сосуде вместимостью $V = 10^{-2} \text{ м}^3$ находится азот массой $m = 0,25 \text{ кг}$. Определить внутреннее давление газа p^* и собственный объём молекул V^* .

1. Запишем уравнение Ван-дер-Ваальса для произвольного количества вещества

$$\left(p + \frac{v^2 a}{V^2}\right)(V - vb) = vRT, \quad (1)$$

где v количество вещества, $a = 0,135 \text{ Н} \cdot \text{м}^4/\text{моль}^2$, $b = 3,86 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$ поправки Ван-дер-Ваальса для азота, V объём, занимаемый газом. Поправка b представляет собой учетверённый объём всех N_A молекул, содержащихся в одном моле вещества, т.е. $b = 4N_A v_0$, v_0 в данном случае представляет собой величину объёма, занимаемого одной молекулой

$$v_0 = \frac{\pi d_0^3}{6}. \quad (2)$$

С другой стороны $v_0 N_A = V_m$, где V_m^* – собственный объём молекул, содержащихся в одном моле газа. Объём V_m^* можно выразить через объём занимаемый газом, следующим образом – $vV_m = V^*$, т.е.

$$V^* = \frac{mb}{4\mu} = \frac{0,25 \cdot 3,86 \cdot 10^{-5}}{4 \cdot 28 \cdot 10^{-3}} \cong 8,6 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3. \quad (3)$$

2. Определим далее внутреннее давление газа, воспользовавшись уравнением (1),

$$p^* = \left(\frac{m}{\mu}\right)^2 \frac{a}{V^2} = \left(\frac{0,25}{28 \cdot 10^{-3}}\right)^2 \frac{0,135}{1 \cdot 10^{-4}} \cong 107,6 \text{ кПа}. \quad (4)$$

Пример № 2. Определить давление p , которое будет оказывать кислород, содержащий вещество в количестве $\nu = 1$ моль, если он занимает объём $V = 5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$ при температуре $T = 300 \text{ К}$. Сравнить полученный результата с величиной давления, вычисленного по уравнению Клапейрона – Менделеева.

1. Выразим из уравнения (1) предыдущей задачи (уравнение Ван-дер-Ваальса) величину давления p

$$p = \frac{\nu RT}{V - \nu b} - \nu^2 \frac{a}{V^2}, \quad (1)$$

где $a = 0,136 \text{ Н} \cdot \text{м}^4/\text{моль}^2$, $b = 3,17 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$ – поправки Ван-дер-Ваальса для кислорода.

2. Подставим табличные данные и заданные параметры газа в уравнение (1)

$$p_1 = \frac{1 \cdot 8,3 \cdot 300}{5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 3,17 \cdot 10^{-5}} - 1 \cdot \frac{0,136}{25 \cdot 10^{-8}} \cong 4,7 \cdot 10^6 \text{ Па}. \quad (2)$$

3. Определим давление кислорода, воспользовавшись уравнением Клапейрона-Менделеева

$$p_2 = \frac{\nu RT}{V} = \frac{1 \cdot 8,3 \cdot 300}{5 \cdot 10^{-4}} \cong 4,98 \text{ МПа}. \quad (3)$$

4. Определим отношение давлений полученных по уравнению Клапейрона-Менделеева и по уравнению Ван-дер-Ваальса

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{4,98}{4,7} \cong 1,06, \quad (4)$$

Другими словами, уравнение для идеального газа даёт результата на 4,1% заниженный результат.

Пример № 3. В условиях предыдущей задачи использовали углекислый газ. Как это повлияет на соотношение давлений, рассчитанных по уравнению для реального и идеального газа?

1. Поправки Ван-дер-Ваальса для углекислого газа CO_2 имеют следующие значения: $a = 0,361 \text{ Н} \cdot \text{м}^4/\text{моль}^2$; $b = 4,28 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$.

2. Давление для реального газа

$$p_1 = \frac{vRT}{V - vb} - v^2 \frac{a}{V^2} = \frac{1 \cdot 8,3 \cdot 300}{5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 4,28 \cdot 10^{-5}} - \frac{0,361}{25 \cdot 10^{-8}} \cong 4 \text{ МПа} . \quad (1)$$

3. Сравним давления углекислого газа, рассчитанные по уравнению идеального газа с давлением реального газа

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{4,98}{4} = 1,245 . \quad (2)$$

Разница в величинах давления для углекислого газа составляет 19,7 %, дело в том, что $\mu(\text{O}_2) = 32 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль} < \mu(\text{CO}_2) = 44 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$.

Пример № 4. Криптон, содержащий количество вещества $\nu = 1$ моль, находится при температуре $T = 300 \text{ К}$. Определить относительную погрешность $\varepsilon = \Delta p/p$, которая будет допущена при вычислении давления вместо уравнения Ван-дер-Ваальса воспользоваться уравнением Клапейрона-Менделеева для объёмов газа $V_1 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ и $V_2 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$.

1. Поправки Ван-дер-Ваальса для криптона: $a = 0,23 \text{ Н} \cdot \text{м}^4/\text{моль}^2$; $b = 4 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$.

2. Давление криптона по уравнению Ван-дер-Ваальса для объёма криптона V_1

$$p_1 = \frac{vRT}{V_1 - vb} - v^2 \frac{a}{V_1^2} \cong \frac{1 \cdot 8,3 \cdot 300}{2 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 4 \cdot 10^{-5}} - 1 \cdot \frac{0,23}{4 \cdot 10^{-6}} \cong 1,2 \text{ МПа} . \quad (1)$$

3. Давление криптона по уравнению Клапейрона-Менделеева

$$p_2 = \frac{vRT}{V_1} \cong \frac{1 \cdot 8,3 \cdot 300}{2 \cdot 10^{-3}} \cong 1,245 \cdot 10^6 \text{ Па} . \quad (2)$$

4. Относительная погрешность определения давления для объёма V_1

$$\varepsilon = \frac{p_2 - p_1}{p_1} \cong \frac{1,245 - 1,2}{1,2} \cong 0,0375 . \quad (3)$$

5. Давление криптона по уравнению Ван-дер-Ваальса для объёма криптона V_2

$$p_1 = \frac{vRT}{V_2 - vb} - v^2 \frac{a}{V_2^2} \cong \frac{1 \cdot 8,3 \cdot 300}{2 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 4 \cdot 10^{-5}} - 1 \cdot \frac{0,23}{4 \cdot 10^{-8}} \cong 7,25 \text{ МПа} . \quad (4)$$

6. Давление криптона по уравнению Клапейрона Менделеева для объёма V_2

$$p_2 = \frac{vRT}{V_2} \cong \frac{1 \cdot 8,3 \cdot 300}{3 \cdot 10^{-3}} \cong 8,3 \cdot 10^5 \text{ Па} . \quad (5)$$

7. Относительная погрешность определения давления для объёма V_1

$$\varepsilon = \frac{p_2 - p_1}{p_1} \cong \frac{8,3 - 7,25}{7,25} \cong 0,144 . \quad (6)$$

Пример № 5. В герметичном сосуде высокого давления наполовину заполненного водой при комнатной температуре и увеличили температуру до $T = 650 \text{ K}$. Определите давление водяного пара в сосуде.

1. Поправки Ван-дер-Ваальса для паров воды: $a = 0,545 \text{ Н} \cdot \text{м}^4/\text{моль}^2$, $b = 3 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$.
2. Запишем уравнение Ван-дер-Ваальса

$$\left(p + \frac{v^2 a}{V^2}\right)(V - vb) = vRT, \quad (1)$$

выразим далее массу паров воды через плотность воды и объём $m = \rho V/2$ и подставим в уравнение (1)

$$\left(p + \frac{\rho^2 V^2 a}{\mu^2 V^2}\right)\left(\frac{V}{2} - \frac{\rho b}{\mu}\right) = \frac{\rho VRT}{2\mu}, \quad (2)$$

$$\left(p + \frac{\rho^2 a}{\mu^2}\right)\left(\frac{1}{2} - \frac{\rho b}{\mu}\right) = \frac{\rho RT}{2\mu}. \quad (3)$$

3. Выразим из уравнения (3) давление

$$p = \frac{\rho RT}{2\mu - \rho b} - \frac{\rho^2 a}{4\mu} \cong \frac{8,3 \cdot 10^3 \cdot 650}{2 \cdot 18 \cdot 10^{-3} - 10^3 \cdot 3 \cdot 10^{-5}} - \frac{10^6 \cdot 0,545}{72 \cdot 10^{-3}} \cong 892 \text{ МПа}. \quad (4)$$

Пример № 6. Давление кислорода $p = 7 \text{ МПа}$, плотность $\rho = 100 \text{ кг/м}^3$. Найти температуру кислорода.

Решение

1. Поправки Ван-дер-Ваальса для кислорода: $a = 0,136 \text{ Н} \cdot \text{м}^4/\text{моль}^2$; $b = 3,17 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$; молярная масса кислорода $\mu = 32 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$.

2. Подставим в уравнение Ван-дер-Ваальса: $m = \rho V$; $v = \rho/\mu V$

$$\left(p - \frac{\rho^2 V^2 a}{\mu^2 V^2}\right)\left(V - \frac{\rho V b}{\mu}\right) = \frac{\rho V}{\mu} RT, \quad (1)$$

$$\left(p - \frac{\rho^2 a}{\mu^2}\right)\left(1 - \frac{\rho b}{\mu}\right) = \frac{\rho RT}{\mu}. \quad (2)$$

3. Разрешим уравнение (3) относительно температуры T

$$T = \frac{\mu}{\rho R} \left(p - \frac{\rho^2 a}{\mu^2}\right) \left(1 - \frac{\rho b}{\mu}\right), \quad (3)$$

или, после преобразования,

$$T = \frac{1}{R} \left(\frac{\mu p}{\rho} - pb + \frac{ap}{\mu} - \frac{ab\rho^2}{\mu^2}\right). \quad (4)$$

4. Подставим в уравнение (4) значение входящих в него величин

$$T = \frac{1}{8,3} \left(\frac{32 \cdot 10^{-3} \cdot 7 \cdot 10^6}{100} - 7 \cdot 10^6 \cdot 3,17 \cdot 10^{-5} + \frac{0,136 \cdot 100}{32 \cdot 10^{-3}} - \frac{0,136 \cdot 3,17 \cdot 10^5 \cdot 10^4}{1 \cdot 10^{-3}} \right) \cong 288 \text{ K}. \quad (5)$$

Пример № 7. Определите давление паров воды массой $m = 1 \text{ кг}$ взятого при температуре $T = 380 \text{ K}$ и объёмах $V_1 = 1 \text{ м}^3$; $V_2 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3$; $V_3 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$.

1. Поправки Ван-дер-Ваальса для паров воды: $a = 0,545 \text{ Н} \cdot \text{м}^4/\text{моль}^2$, $b = 3 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$. Количество вещества $\nu = m/\mu \cong 55,6 \text{ кг/моль}$.
2. Давление паров воды при давлении V_1

$$p_1 = \frac{vRT}{V_1 - vb} - v^2 \frac{a}{V_1^2} \cong \frac{55,6 \cdot 8,3 \cdot 380}{1 - 55,6 \cdot 3 \cdot 10^{-5}} - 3086,4 \cdot \frac{0,545}{1} \cong 0,174 \text{ МПа} . \quad (1)$$

2. Давление паров воды при давлении V_2

$$p_2 = \frac{vRT}{V_2 - vb} - v^2 \frac{a}{V_2^2} \cong \frac{55,6 \cdot 8,3 \cdot 380}{1 \cdot 10^{-2} - 55,6 \cdot 3 \cdot 10^{-5}} - 3086,4 \cdot \frac{0,545}{1 \cdot 10^{-4}} \cong 3,94 \text{ МПа} . \quad (2)$$

3. Давление паров воды при давлении V_3

$$p_3 = \frac{vRT}{V_3 - vb} - v^2 \frac{a}{V_3^2} \cong \frac{55,6 \cdot 8,3 \cdot 380}{2 \cdot 10^{-3} - 55,6 \cdot 3 \cdot 10^{-5}} - 3086,4 \cdot \frac{0,545}{4 \cdot 10^{-6}} \cong 100 \text{ МПа} . \quad (3)$$

Пример № 8. Гелий массой $m = 10^{-2}$ кг заключён в объём $V = 10^{-4} \text{ м}^3$ при давлении $p = 100 \text{ МПа}$. Определите температуру газа, считая его идеальным и реальным.

1. Поправки Ван-дер-Ваальса для гелия: $a = 0,00343 \text{ Н} \cdot \text{м}^4/\text{моль}^2$, $b = 2,34 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$. Количество вещества $\nu = m/\mu \cong 2,5 \text{ кг/моль}$.

2. Выразим из уравнения Клапейрона-Менделеева температуру

$$T_1 = \frac{\mu p V}{m R} \cong \frac{4 \cdot 10^{-3} \cdot 10^8 \cdot 10^{-4}}{10^{-2} \cdot 8,3} \cong 482 \text{ К} . \quad (1)$$

3. Найдём далее температуру по уравнению реального газа, воспользовавшись уравнением (4) примера № 6

$$T = \frac{1}{R} \left(\frac{\mu p}{\rho} - pb + \frac{ap}{\mu} - \frac{abp^2}{\mu^2} \right) = \frac{1}{8,3} \left(\frac{4 \cdot 10^{-3} \cdot 10^8}{100} - 10^8 \cdot 2,34 \cdot 10^{-5} + \frac{0,00343 \cdot 100}{4 \cdot 10^{-3}} - \frac{2,34 \cdot 10^{-5} \cdot 0,34}{16 \cdot 10^{-6}} \right) \cong 204 \text{ К} . \quad (2)$$

Пример № 9. Углекислый газ в количестве $\nu = 600$ моль, занимающий объём $V = 0,5 \text{ м}^3$, находится при давлении $p = 3 \text{ МПа}$. Во сколько раз нужно увеличить температуру, чтобы давление газа возросло вдвое. Газ считать реальным.

1. Поправки Ван-дер-Ваальса для углекислого газа CO_2 имеют следующие значения: $a = 0,361 \text{ Н} \cdot \text{м}^4/\text{моль}^2$; $b = 4,28 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$.

2. Воспользовавшись уравнением (2) предыдущей задачи, перепишем его для заданных условий следующим образом

$$T_1 = \frac{1}{\nu R} \left(p + \nu^2 \frac{a}{V^2} \right) (V - \nu b), \quad T_2 = \frac{1}{\nu R} \left(2p + \nu^2 \frac{a}{V^2} \right) (V - \nu b). \quad (1)$$

3. Поделим уравнение (2) на уравнение (1)

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{2p + \nu^2 \frac{a}{V^2}}{p + \nu^2 \frac{a}{V^2}} \cong \frac{6 \cdot 10^6 + 3,6 \cdot 10^5 \frac{0,361}{0,25}}{3 \cdot 10^6 + 3,6 \cdot 10^5 \frac{0,361}{0,25}} \cong 1,85 . \quad (2)$$

Пример № 10. В герметичном сосуде объёмом $V = 1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ находится $\nu = 1$ моль водорода при температуре $T = 1000 \text{ К}$ и давлении $p = 100 \text{ МПа}$. Можно ли газ в этом состоянии считать идеальным.

1. Определим давление из уравнения состояния реального газа

$$p_1 = \frac{\nu RT}{V_1 - \nu b} - \nu^2 \frac{a}{V_1^2}. \quad (1)$$

2. Определим добавочное давление и собственный объём молекул

$$p^* = \frac{\nu^2 a}{V^2} \cong \frac{1 \cdot 0,0244}{1 \cdot 10^{-3}} \cong 24,4 \text{ Па}, \quad V^* = \nu b \cong 1 \cdot 2,63 \cdot 10^{-5} \cong 2,63 \cdot 10^{-5}. \quad (2)$$

3. Подставим значения p^* и V^* в уравнение (2)

$$p_1 = \frac{1 \cdot 8,3 \cdot 10^3}{10^{-3} - 2,63 \cdot 10^{-5}} - 24,4 \cong 8,524 \text{ МПа}. \quad (3)$$

4. Найдём давление, считая газ идеальным

$$p_2 = \frac{\nu RT}{V} \cong \frac{1 \cdot 8,3 \cdot 10^3}{10^{-3}} \cong 8,3 \text{ МПа}$$

5. Таким образом, при использовании уравнения состояния для идеального газа ошибка в вычислении давления составит 2,3%, что даёт основание считать водород в данном состоянии идеальным газом.

Пример № 11. Вычислить постоянные a и b в уравнении Ван-дер-Ваальса для азота, если известны критическая температура $T_k = 126 \text{ К}$ и критическое давление $p_k = 3,39 \text{ МПа}$.

1. Уравнение Ван-дер-Ваальса можно записать в виде кубического уравнения относительно объёма

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)V^2 + \frac{a}{p}V - \frac{ab}{p} = 0, \quad (1)$$

т.е. в виде кубического уравнения. На графике приведено графическое решение уравнения (1) для некой постоянной температуры, так называемая, изотерма Ван-дер-Ваальса.

2. В точке перегиба $p = f(V)_{T = \text{const}}$ все три корня уравнения (1) являются действительными и равными друг другу. Для нахождения значений критических параметров $\{p_k, V_k, T_k\}$ обычно пользуются свойствами точки перегиба: в ней первая и вторая производная обращаются в нуль

$$\frac{dp}{dV} = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0, \quad (1)$$

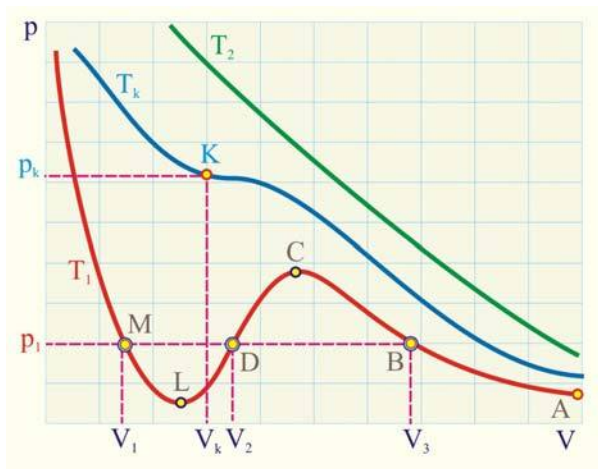
$$\frac{d^2p}{dV^2} = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4} = 0. \quad (2)$$

3. Из уравнений (1) и (2) можно сразу определить значения критического объёма и критической температуры

$$V_k = 3b; \quad T_k = \frac{8a}{27Rb}, \quad (4)$$

в уравнениях (1,2,3) a, b – поправки Ван-дер-Ваальса.

4. Запишем далее уравнение для давления реального газа в следующем виде



$$p_k = \frac{vRT}{V_k - vb} - v^2 \frac{a}{V_k^2}, \quad (5)$$

5. Подставим в уравнение (5) значение V_k из уравнения (4) и определим величину критического давления

$$p_k = \frac{a}{27b^2}. \quad (6)$$

6. Поправки Ван-дер-Ваальса определим из системы уравнений

$$\left. \begin{aligned} T_k &= \frac{8a}{27Rb}, \\ p_k &= \frac{a}{27b^2} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left. \begin{aligned} 27RbT_k &= 8a \\ 27b^2 p_k &= a \end{aligned} \right\}. \quad (7)$$

7. Поделим второе уравнение системы (7) на первое и определим величину b

$$\frac{p_k b}{RT_k} = \frac{1}{8}, \Rightarrow b = \frac{RT_k}{8p_k} \cong \frac{8,3 \cdot 126}{8 \cdot 3,4 \cdot 10^6} \cong 3,859 \cdot 10^{-5} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}. \quad (8)$$

8. Определим величину поправки Ван-дер-Ваальса a из второго уравнения системы (7)

$$a = 27 \cdot 1,5 \cdot 10^{-9} \cdot 3,39 \cdot 10^6 = 0,136. \quad (9)$$

Пример № 12. Вычислить величины критического давления p_k и температуры T_k для кислорода и воды.

1. Значение поправок Ван-дер-Ваальса: – для кислорода – $a = 0,136 \text{ Н} \cdot \text{м}^4/\text{моль}^2$, $b = 3,17 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$; для воды – $a = 0,545 \text{ Н} \cdot \text{м}^4/\text{моль}^2$, $b = 3 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$.

2. Используя уравнения (7) предыдущей задачи, определим величины критических давлений и температур

$$\left. \begin{aligned} T_{k(\text{O}_2)} &= \frac{8a}{27Rb} \cong \frac{8 \cdot 0,136}{27 \cdot 8 \cdot 3,17 \cdot 10^{-5}} \cong 156 \text{ К}, \\ p_{k(\text{O}_2)} &= \frac{a}{27b^2} \cong \frac{0,136}{27 \cdot 1 \cdot 10^{-9}} \cong 5 \text{ МПа} \end{aligned} \right\}, \quad (1)$$

$$\left. \begin{aligned} T_{k(\text{H}_2\text{O})} &= \frac{8a}{27Rb} \cong \frac{8 \cdot 0,545}{27 \cdot 8,3 \cdot 3 \cdot 10^{-5}} \cong 648 \text{ К}, \\ p_{k(\text{H}_2\text{O})} &= \frac{a}{27b^2} \cong \frac{0,545}{27 \cdot 9 \cdot 10^{-10}} \cong 22,4 \text{ МПа} \end{aligned} \right\}. \quad (2)$$

Пример № 13. Критическая температура аргона равна $T_k = 151 \text{ К}$, критическое давление – $p_k = 4,86 \text{ МПа}$. Определить по этим данным критический молярный объём V_{mk} аргона.

1. Критический молярный объём газа определяется уравнением

$$V_{mk} = 3b. \quad (1)$$

2. Воспользовавшись уравнением (8) задачи 3.2.1, определим поправку Ван-дер-Ваальса b для аргона

$$b = \frac{RT_k}{8p_k} \cong \frac{8,3 \cdot 151}{8 \cdot 4,86 \cdot 10^6} \cong 3,22 \cdot 10^{-5} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}. \quad (2)$$

3. Подставим полученное значение b в исходное уравнение (1)

$$V_{mk} = 3 \cdot 3,22 \cdot 10^{-5} = 9,66 \cdot 10^{-6} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}. \quad (3)$$

Пример № 14. Жидким пентаном C_5H_{12} , плотность которого $\rho = 626 \text{ кг/м}^3$ заполнили частично кварцевую колбу и запаяли её таким образом, что над поверхностью жидкости находился только насыщенный пар. Какую часть внутреннего объёма колбы ζ должен занимать пентан, чтобы при нагревании можно было наблюдать переход вещества через критическую точку? Поправка Ван-дер-Ваальса для пентана $b = 14,5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$.

1. Достижение критической температуры возможно при условии занятия газом критического объёма. Критический молярный объём пентана определится уравнением (1) предыдущей задачи: $V_{mk} = 3b$, тогда критическая плотность составит

$$\rho_k = \frac{\mu}{V_{mk}} = \frac{\mu}{3b}. \quad (1)$$

2. Отношение объёмов жидкости и пара будет обратно пропорционально отношению плотностей, т.к. $V = m/\rho$

$$\zeta = \frac{\rho_k}{\rho} = \frac{\mu}{3b\rho}, \quad (2)$$

где $\mu = 72 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$ – молярная масса пентана.

3. Отношение объёмов ζ

$$\zeta = \frac{72 \cdot 10^{-3}}{3 \cdot 14,5 \cdot 10^{-5} \cdot 626} \cong 0,264. \quad (3)$$

Пример № 15. Определить наибольший объём V_{max} , который может занимать $\nu = 1$ моль воды.

1. Критический объём одного моля вещества определяется, исходя из уравнения состояния Ван-дер-Ваальса уравнением

$$V_{mk} = 3b. \quad (1)$$

2. Для произвольного количества вещества уравнение (1) запишется в виде

$$V_k \equiv V_{max} = \nu 3b, \quad (2)$$

где $b = 3 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$ поправка Ван-дер-Ваальса, учитывающая собственный объём молекул паров воды

3. Определим максимально возможный объём, который может занимать один моль воды

$$V_{max} = 1 \cdot 3 \cdot 3 \cdot 10^{-5} \cong 9 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 = 91 \text{ см}^3. \quad (3)$$

Таким образом, 18 г воды ($\nu = 1$ моль, $\mu = 18 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$) могут существовать в виде пара в объёме, не превышающем $V_{max} \cong 90 \text{ см}^3$.

Пример № 16. Определить плотность паров воды в критическом состоянии.

1. Критический объём произвольного количества вещества определяется уравнением (2) предыдущей задачи, из которого можно определить величину критической плотности паров воды

$$V_k = \frac{m}{\mu} 3b, \Rightarrow \frac{V_k}{m} = \frac{3b}{\mu}, \Rightarrow \rho_k = \frac{m}{V_k} = \frac{\mu}{3b} = \frac{18 \cdot 10^{-3}}{3 \cdot 3 \cdot 10^{-5}} \cong 200 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}. \quad (1)$$

Пример № 17. Определить наибольшее значение давления паров воды p_{max} .

1. Максимальным давление будет в критической точке, т.е.

$$p_k = p_{max} = \frac{a}{27b^2}. \quad (2)$$

2. Поправки Ван-дер-Ваальса для паров воды – $a = 0,545 \text{ Н} \cdot \text{м}^4/\text{моль}^2$, $b = 3 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$

$$p_{\max} = \frac{0,545}{27 \cdot 9 \cdot 10^{-10}} \cong 22 \text{ МПа} . \quad (3)$$

Пример № 18. Во сколько раз концентрация молекул азота в критическом состоянии n_k больше концентрации молекул в нормальных условиях n_0 .

1. Концентрация молекул азота может быть определена из уравнения для идеального газа

$$p_0 = n_0 k_B T_0, \Rightarrow n_0 = \frac{p_0}{k_B T_0} \cong \frac{1 \cdot 10^5}{1,4 \cdot 10^{-23} \cdot 273} \cong 2,6 \cdot 10^{25} \frac{1}{\text{м}^3} . \quad (1)$$

2. Определим критическую температуру азота T_k и критическое давление p_k с учётом того, что $a = 0,135 \text{ Н} \cdot \text{м}^4/\text{моль}^2$, $b = 3,86 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$

$$\left. \begin{aligned} T_k &= \frac{8a}{27Rb} = \frac{8 \cdot 0,135}{27 \cdot 8,3 \cdot 3,86 \cdot 10^{-5}} \cong 125 \text{ К}, \\ p_k &= \frac{a}{27b^2} = \frac{0,135}{27 \cdot 15 \cdot 10^{-10}} \cong 3,3 \text{ МПа}. \end{aligned} \right\} . \quad (2)$$

3. Концентрация молекул в критическом состоянии

$$n_k = \frac{p_k}{k_B T_k} \cong \frac{3,3 \cdot 10^6}{1,4 \cdot 10^{-23} \cdot 125} \cong 1,9 \cdot 10^{27} \frac{1}{\text{м}^3} . \quad (3)$$

4. Отношение концентраций в критическом и нормальном состоянии азота

$$\zeta = \frac{n_k}{n_0} \cong \frac{1,9 \cdot 10^{27}}{2,6 \cdot 10^{25}} \cong 73 . \quad (4)$$

Пример № 19. Определить критический объём кислорода массой $m_1 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ кг}$ и воды массой $m_2 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$.

1. Критический объём кислорода, при равенстве поправки $b_1 = 3,17 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$

$$V_{k1} = 3b_1 \frac{m_1}{\mu_1} = 3 \cdot 3,17 \cdot 10^{-5} \frac{5 \cdot 10^{-4}}{32 \cdot 10^{-3}} \cong 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 . \quad (1)$$

2. Критический объём паров воды для $b_2 = 3 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$

$$V_{k2} = 3b_2 \frac{m_2}{\mu_2} = 3 \cdot 3 \cdot 10^{-5} \frac{1 \cdot 10^{-3}}{18 \cdot 10^{-3}} \cong 5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 . \quad (2)$$

Пример № 20. Газ, содержащий количество вещества $\nu = 1$ моль, находится при критической температуре и занимает объём в $\zeta = 3$ раза больше критического объёма. Во сколько раз, при этом, давление газа меньше критического значения?

1. Получим уравнение Ван-дер-Ваальса в, так называемой, приведённой форме. Введём следующие обозначения

$$\frac{p}{p_k} = \xi, \quad \frac{V_m}{V_{mk}} = \zeta, \quad \frac{T}{T_k} = \upsilon, \quad (1)$$

откуда следует, что

$$p = p_k \xi, \quad V_m = V_{mk} \zeta, \quad T = T_k \upsilon . \quad (2)$$

2. Подставим в уравнения (2) значения p_k , V_{mk} и T_k , выраженные через поправки Ван-дер-Ваальса

$$V_{mk} = 3b, \quad p_k = \frac{a}{27b^2}, \quad T_k = \frac{8a}{27Rb}. \quad (3)$$

3. Перепишем уравнения (2) с учётом значений критических параметров

$$p = \frac{a}{27b^2} \xi, \quad V_m = 3b\zeta, \quad T = \frac{8a}{27Rb} \upsilon. \quad (4)$$

4. Подставим полученные значения макропараметров $\{p, V, T\}$ в уравнение Ван-дер-Ваальса

$$\left(\frac{a}{27b^2} \xi + \frac{a}{(3b\zeta)^2} \right) (3b\zeta - b) = R \frac{8a}{27Rb} \upsilon. \quad (5)$$

5. Сократим уравнение (5) на $a/27b$ и получим уравнение Ван-дер-Ваальса в приведённой форме

$$\left(\xi + \frac{3}{\zeta^2} \right) (3\zeta - 1) = 8\upsilon. \quad (6)$$

6. По условию задачи $T = T_k$, поэтому $\upsilon = 1$, уравнение (6) примет вид

$$\left(\xi + \frac{3}{\zeta^2} \right) (3\zeta - 1) = 8, \quad \Rightarrow \quad \left(\xi + \frac{3}{9} \right) (9 - 1) = 8, \quad \Rightarrow \quad \frac{p}{p_k} = \xi = 0,67. \quad (7)$$

Другими словами, давление газа ($p_k/p \cong 1/0,67 \cong 1,5$) в полтора раза меньше критического значения.

Пример № 21. При какой температуре T находится оксид азота, если его объём и давление в $\zeta = \xi = 3$ раза превышают соответствующие критические значения V_k и p_k ? Критическая температура оксида азота составляет 180 К.

1. Перепишем уравнение (6) предыдущей задачи в следующем виде

$$\left(\xi + \frac{3}{\zeta^2} \right) (3\zeta - 1) = 8 \frac{T}{T_k}. \quad (1)$$

2. Подставим в уравнение (1) заданные значения ξ , ζ и T_k

$$\left(3 + \frac{3}{9} \right) (9 - 1) = \frac{8T}{180}, \quad \Rightarrow \quad T \cong 600 \text{ К}. \quad (2)$$

Пример № 22. Некий газ находится в критическом состоянии. Во сколько раз его давление p отличается от критического значения p_k при одновременном увеличении температуры T и объёма газа V в $\upsilon = \zeta = 2$ раза?

Решение

1. Воспользуемся приведённым уравнением Ван-дер-Ваальса

$$\left(\xi + \frac{3}{\zeta^2} \right) (3\zeta - 1) = 8\upsilon. \quad (1)$$

По условию данной задачи известны коэффициенты ζ и υ , необходимо определить величину ξ

2. Перепишем уравнение (1) в следующем виде

$$\left(\xi + \frac{3}{4} \right) (3 \cdot 2 - 1) = 8 \cdot 2, \quad \Rightarrow \quad \xi = \frac{p}{p_k} = 2,45. \quad (2)$$

Пример № 23. Газ находится в критическом состоянии. Во сколько раз возрастёт давление газа, если его температуру изохорно увеличить в $\upsilon = 2$ раза?

1. По условиям данной задачи, для изохорного процесса перевода газа из одного состояния в другое, $\zeta = V/V_k = 1$, $T/T_k = \nu = 2$.

2. Приведённое уравнение Ван-дер-Ваальса в данном случае запишется в виде

$$\left(\xi + \frac{3}{1^2}\right)(3 \cdot 1 - 1) = 8 \cdot 2, \Rightarrow \xi = \frac{p}{p_k} = 5. \quad (1)$$

Пример № 24. Определить внутреннюю энергию азота, содержащего количество вещества $\nu = 1$ моль при критической температуре $T_k = 126$ К при следующих значениях его объёма: $V_1 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3$; $V_2 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$; $V_3 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$; $V_4 = V_k$.

1. Внутренняя энергия реального газа U определяется уравнением

$$U = \nu \left(C_v T - \frac{a}{V_m} \right), \quad (1)$$

где ν количество вещества, C_v молярная теплоёмкость при постоянном давлении, T абсолютная температура, a поправка Ван-дер-Ваальса, V_m молярный объём.

2. Перепишем уравнение (1) с учётом значения C_v

$$U = \nu \left(\frac{iR}{2} T - \frac{va}{V} \right). \quad (2)$$

3. Молекула азота (N_2) имеет пять степеней свободы $i = 5$, поправка Ван-дер-Ваальса $a = 0,135 \text{ Н} \cdot \text{м}^4/\text{моль}^2$, что даёт основание переписать (2) применительно к заданным условиям следующим образом

$$U = \left(2,6 \cdot 10^3 - \frac{0,135}{V} \right). \quad (3)$$

4. Определим величину внутренней энергии азота для заданных по условию задачи объёмов

$$U_1 = \left(2,6 \cdot 10^3 - \frac{0,135}{2 \cdot 10^{-2}} \right) \cong 2,6 \cdot 10^3 \text{ Дж}. \quad (4)$$

$$U_2 = \left(2,6 \cdot 10^3 - \frac{0,135}{2 \cdot 10^{-3}} \right) \cong 2,53 \cdot 10^3 \text{ Дж}. \quad (5)$$

$$U_3 = \left(2,6 \cdot 10^3 - \frac{0,135}{2 \cdot 10^{-4}} \right) \cong 1,925 \cdot 10^3 \text{ Дж}. \quad (6)$$

5. Определим значение критического объёма азота

$$V_k = 3\nu b = 3 \cdot 1 \cdot 3,86 \cdot 10^{-5} \cong 1,16 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3, \quad (7)$$

и подставим это значение в уравнение (3)

$$U_4 = \left(2,6 \cdot 10^3 - \frac{0,135}{1,16 \cdot 10^{-4}} \right) \cong 1,43 \cdot 10^3 \text{ Дж}. \quad (8)$$

Пример № 25. Кислород в количестве $\nu = 1$ моль находится при температуре $T = 350$ К. Найти относительную погрешность ε определения внутренней энергии газа, если его рассматривать как идеальный для объёмов $V_1 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ и $V_2 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$.

1. Запишем необходимые табличные данные для кислорода. Поправки Ван-дер-Ваальса: $a = 0,136 \text{ Н} \cdot \text{м}^4/\text{моль}^2$; $b = 3,17 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$. Молярная масса кислорода $\mu = 32 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$.

2. Определим внутреннюю энергию газа, считая его реальным, для чего воспользуемся уравнением (2) предыдущей задачи

$$U = \nu \left(\frac{iR}{2} T - \frac{va}{V} \right), \quad (1)$$

которое, для рассматриваемой в задаче ситуации, запишется следующим образом

$$U = 1 \left(\frac{5 \cdot 8,3}{2} \cdot 350 - \frac{1 \cdot 0,136}{V} \right), \quad (2)$$

$$U_1 = 1 \left(\frac{5 \cdot 8,3}{2} \cdot 350 - \frac{1 \cdot 0,136}{2 \cdot 10^{-3}} \right) \cong 7,2 \text{ кДж}, \quad (3)$$

$$U_2 = 1 \left(\frac{5 \cdot 8,3}{2} \cdot 350 - \frac{1 \cdot 0,136}{2 \cdot 10^{-4}} \right) \cong 6,58 \text{ кДж}. \quad (4)$$

3. Найдём внутреннюю энергию кислорода, полагая его идеальным газом

$$U^* = \nu C_V T = \nu \frac{iR}{2} T, \quad (5)$$

$$U_1^* = U_2^* = 1 \cdot 2,5 \cdot 8,3 \cdot 350 \cong 7,26 \text{ кДж}. \quad (6)$$

4. Относительная погрешность вычислений внутренней энергии, таким образом, составит

$$\varepsilon_1 = 1 - \frac{U_1}{U_1^*} \cong 9,363 \cdot 10^{-3}, \quad \varepsilon_2 = 1 - \frac{U_2}{U_2^*} \cong 9,3 \cdot 10^{-2}. \quad (7)$$

Пример № 26. Найти внутреннюю энергию углекислого газа массой $m = 0,132 \text{ кг}$ при нормальном давлении $p_0 = 10^5 \text{ Па}$ и температуре $T = 300 \text{ К}$, считая газ в одном случае реальным, а в другом – идеальным.

1. Табличные данные углекислого газа: $a = 0,361 \text{ Н} \cdot \text{м}^4/\text{моль}^2$, $b = 4,28 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$, $i = 6$, $\mu = 44 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$, $\nu = m/\mu = 3 \text{ моля}$.

2. Определим внутреннюю энергию углекислого газа, считая его идеальным

$$U^* = \nu C_V T = \nu \frac{iR}{2} T = 3 \cdot \frac{6 \cdot 8,3}{2} 300 \cong 22,4 \text{ кДж}. \quad (1)$$

3. Определим объём занимаемый углекислым газом с учётом того, что он находится при температуре, близкой к критической температуре

$$V = \frac{\nu RT}{p_0} = \frac{3 \cdot 8,3 \cdot 300}{10^5} \cong 7,47 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3. \quad (2)$$

4. Внутренняя энергия при рассмотрении газа как реального, но с объёмом идеального газа

$$U = \nu \left(\frac{iR}{2} T - \frac{va}{V} \right) = 3 \left(\frac{6 \cdot 8,3}{2} 300 - \frac{3 \cdot 0,361}{7,47 \cdot 10^{-2}} \right) \cong 22,3 \text{ кДж}. \quad (3)$$

Пример № 27. Кислород массой $m = 8 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ занимает объём $V = 2 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$ при температуре $T = 300 \text{ К}$. Определить внутреннюю энергию кислорода, считая его реальным газом.

1. Параметры кислорода: $a = 0,136 \text{ Н} \cdot \text{м}^4/\text{моль}^2$, $\mu = 32 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$, $\nu = m/\mu = 0,25 \text{ моля}$.

2. Внутренняя энергия кислорода

$$U = \nu \left(\frac{iR}{2} T - \frac{va}{V} \right) = 0,25 \left(\frac{5 \cdot 8,3}{2} 300 - \frac{3 \cdot 0,136}{2 \cdot 10^{-5}} \right) \cong 1,1 \cdot \text{кДж}. \quad (1)$$

Пример № 28. Определить изменение внутренней энергии ΔU неона, содержащего $\nu = 1 \text{ моль}$ вещества при изотермическом расширении от $V_1 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ до $V_2 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$.

1. Поправка Ван-дер-Ваальса для неона: $a = 0,21 \text{ Н} \cdot \text{м}^4/\text{моль}^2$.

2. Внутренняя энергия неона в двух заданных состояниях

$$U_1 = \frac{\nu R T_i}{2} - \frac{\nu^2 a}{V_1}, \quad U_2 = \frac{\nu R T_i}{2} - \frac{\nu^2 a}{V_2} \quad (1)$$

3. Изменение внутренней энергии

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \frac{(V_2 - V_1)a}{V_1 V_2} = \frac{1 \cdot 10^{-3} \cdot 0,21}{2 \cdot 10^{-6}} \cong 105 \text{ Дж} . \quad (2)$$

Пример № 29. Объём углекислого газа массой $m = 0,1$ кг увеличился с $V_1 = 10^3$ л до $V_2 = 10^4$ л. Определить работу внутренних сил взаимодействия молекул при таком расширении.

1. Работа внутренних сил, обусловленных взаимодействием молекул будет равна разности внутренних энергий всех молекул углекислого газа CO_2 , участвующих в процессе расширения.

2. При дальнейшем рассмотрении воспользуемся данными CO_2 , приведенными в задаче 3.3.3.

3. Определим разность внутренних энергий газа в двух заданных состояниях

$$U_1 = \nu \left(\frac{RT_i}{2} - \frac{\nu a}{V_1} \right), \quad U_2 = \nu \left(\frac{RT_i}{2} - \frac{\nu a}{V_2} \right) \quad (1)$$

$$A = U_2 - U_1 = \left[\frac{\nu R T_i}{2} - \frac{\nu^2 a}{V_2} - \frac{\nu R T_i}{2} + \frac{\nu^2 a}{V_1} \right] = \nu^2 a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right), \quad (2)$$

где $\nu = m/\mu = 2,27$ моль молярная масса углекислого газа

$$A = 2,27^2 \cdot 0,361(1 - 0,1) \cong 1,674 \text{ Дж} . \quad (3)$$

Пример № 30. В сосуде объёмом $V_1 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ содержится $m = 10^{-2}$ кг азота. Определить изменение температуры газа, если он расширится в пустоту до объёма $V_2 = 10^{-2} \text{ м}^3$.

Решение

1. Поскольку расширение происходит в пустоту, то уравнения внутренней энергии газа позволяют выразить из них температуру

$$\frac{\nu R i}{2} T_1 = \frac{\nu^2 a}{V_1}, \quad \frac{\nu R i}{2} T_2 = \frac{\nu^2 a}{V_2}, \quad (1)$$

$$T_1 = \frac{2\nu a}{iR V_1}, \quad T_2 = \frac{2\nu a}{iR V_2}. \quad (2)$$

2. Определим разность температур

$$\Delta T = \frac{2\nu a}{iR} \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) = \frac{2ma}{\mu i R} \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right), \quad (3)$$

$$\Delta T = \frac{2 \cdot 10^{-2} \cdot 0,135}{28 \cdot 10^{-3} \cdot 5 \cdot 8,3} (10^2 - 10^3) = -2,1 \text{ К} . \quad (4)$$

7. Физика жидкого состояния

7.1. Вводные замечания

Многие из известных веществ, в зависимости от внешних условий, могут находиться в четырёх агрегатных состояниях твёрдом, жидком, газообразном и плазменном (Рис. 7.1). В физике принято особенности строения и состояния веществ характеризовать отношением средней величины кинетической энергии поступательного движения молекул к величине их потенциальной энергии. Для газов такое отношение на много меньше единицы, для твёрдых тел – на много больше единицы, а для жидкостей соотношение между энергиями близко к единице

$$\langle \epsilon_{\text{Пост.}} \rangle \gg U(r_0) - \text{для газа}, \quad \langle \epsilon_{\text{Пост.}} \rangle \ll U(r_0) - \text{для твёрдого тела}, \quad \langle \epsilon_{\text{Пост.}} \rangle \approx U(r_0). \quad (7.1)$$

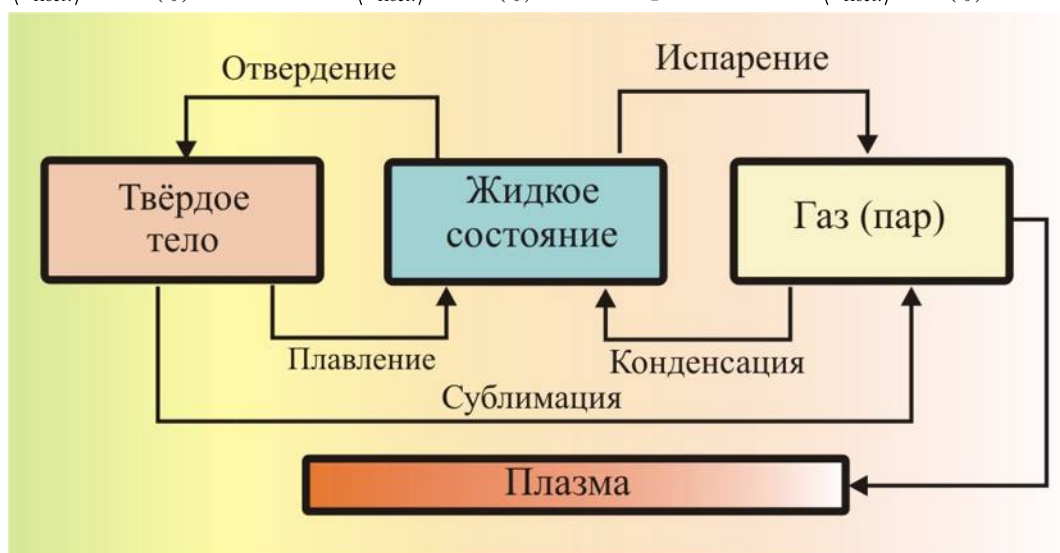


Рис. 7.1. Фазовые состояния вещества

Частицы, составляющее вещество: ионы, молекулы или атомы в большей или меньшей степени находятся в постоянном взаимодействии друг с другом, которое, собственно и определяет состояние. При относительно низких температурах частицы расположены в виде правильных геометрических фигур. Вещество находится в твёрдом состоянии, частицы совершают тепловые колебания, которые не нарушают взаимного расположения структурных элементов. Если температуру повышать, то амплитуда колебаний начинает возрастать, т.е. увеличивается кинетическая энергия частиц. При некоторых значениях температуры энергия колебаний становится равной или превосходит энергию взаимодействия, связи при этом постоянно разрываются и снова восстанавливаются. К колебательным степеням свободы добавляются вращательные и даже поступательные. Строгая геометрическая конфигурация относительного расположения частиц нарушается. Вещество из твёрдого состояния переходит в жидкое состояние. В этом случае говорят о фазовом переходе первого рода.

Дальнейшее повышение температуры сопровождается ещё большими амплитудами колебаний частиц, в конце концов, частицы удаляются друг от друга, превращаясь в реальный газ, а затем перестают взаимодействовать. Вещество становится газообразным. Структурные элементы движутся исключительно поступательно «не замечая друг друга». Взаимодействие происходит только при столкновениях. При дальнейшем увеличении температуры до нескольких сот тысяч градусов энергия, которой обмениваются частицы при столкновениях,

становится настолько большой, что атомы начинают терять электроны. Ядра и электроны существуют независимо друг от друга. Это состояние вещества принято называть плазмой.

Жидкости занимают промежуточное положение между твердым и газообразным состоянием. Жидкостям присущи как свойства твердых тел, так и веществ, находящихся в газовом состоянии. Как твердые тела, жидкости характеризуются определенным объемом, способны образовывать поверхности раздела, обладают некоторой прочностью на разрыв, но вместе с тем, одновременно располагают свойствами типичными для газов. Жидкости не способны сохранять, подобно твердым телам, свою форму, принимая форму сосуда. Отличительными от других состояний является текучесть и упругость жидкостей.

Структурные элементы материи (молекулы и атомы) могут участвовать одновременно в нескольких типах теплового движения, поступательном, вращательном и колебательном. Набор движений, которые совершает молекула или атом определяется числом степеней свободы. У газообразных веществ в условиях близких к нормальным молекулы или атомы характеризуются тремя поступательными степенями свободы. Структурные элементы веществ, находящихся в твердом состоянии вследствие значительных сил межмолекулярного взаимодействия совершают только колебательные движения вокруг положения равновесия.

Полная упорядоченность структуры твердого состояния материи и абсолютный беспорядок её газообразного состояния являются крайними, посередине располагается вещество «в несколько упорядоченном беспорядке». Исследования жидкостей путём рассеяния нейтронов позволили Дж. Берналу сформулировать качественную модель поведения молекул вещества в жидком состоянии. Вот суть этой модели.

В объёме жидкости можно выделить ансамбли молекул, которые колеблются вокруг центров, образующих определённую геометрическую конфигурацию. Упорядоченные области расположены в объёме случайным образом, причём влияние отдельных упорядоченностей, друг на друга незначительно. В результате тепловых колебаний некоторые молекулы в результате разрыва связей с данным сообществом приобретают поступательные степени свободы и примыкают к другому сообществу, как бы меняя партнёров взаимодействия. Происходит внутренняя диффузия. В результате поступательного перемещения молекулы образуется нарушение геометрической упорядоченности в виде вакансии, которую часто называют «дыркой». Таким образом, в жидкости постоянно возникают и замещаются вакансии.

Количество молекул dN в сферическом слое, заключённом в промежутке между r и $r+dr$ для одноатомных жидкостей определяется уравнением

$$dN = 4\pi \frac{N}{V} G(r) r^2 dr, \quad (7.2)$$

где $G(r)$ – радиальная функция распределения молекул, N – число частиц в объёме V . На рисунке 7.2 сплошной линией показана функция $4\pi G(r)r^2$ для жидкого натрия, пунктирная кривая характеризует распределение молекул в газе $4\pi r^2 = f(r)$, когда $G(r) = 1$. Вертикальные линии определяют места атомов в кристаллической решётке натрия при его пребывании в твердом состоянии, числа соответствуют количеству атомов, расположенных на указанных расстояниях r .

Энергию теплового движения молекул можно в первом приближении охарактеризовать амплитудой и частотой их колебаний

$$E \approx 2\pi^2 m_0 A^2 \nu_0^2, \quad (7.3)$$

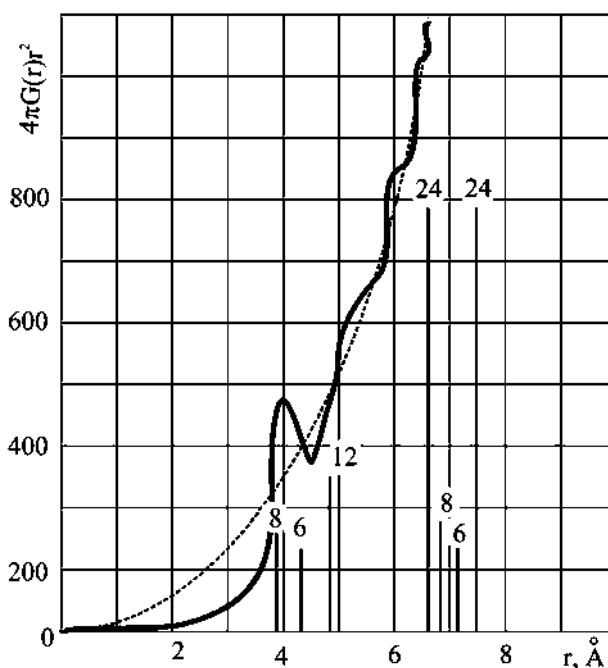


Рис.7.2. Функция $4\pi G(r) r^2$ для жидкого натрия

где m_0 – масса молекулы или атома, A , ν_0 – амплитуда и частота колебаний, соответственно. Усреднённую величину времени τ , в течение которого молекула колеблется относительно фиксированного в пространстве мгновенного центра (время релаксации) можно определить следующим уравнением

$$\langle \tau \rangle = \frac{1}{\nu_0} \exp\left(\frac{W}{k_B T}\right), \quad (7.4)$$

где W – энергия активации, определяемая высотой потенциального барьера, разделяющего два соседних равновесных состояния молекулы, k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Расстояние, на которое смещается молекула при перескакивании в соседние сообщества по порядку величин равно межмолекулярному расстоянию $\langle d \rangle$

$$\langle d \rangle \approx \sqrt{\frac{\mu}{N_A \rho_L}}, \quad (7.5)$$

где μ – молярная масса жидкости, N_A – число Авогадро, ρ_L – плотность жидкости. В частности, для воны: $\langle d \rangle \cong 3 \cdot 10^{-10}$ м

7.2. Термические коэффициенты

Изменение объёма жидкости $\Delta V = V_2 - V_1$ при переходе её из состояния 1 в состояние 2 зависит только от координат, так называемых фигурантных точек 1 и 2, характеризующих начальное и конечное состояние и не зависит от направления и пути течения процесса, приводящего к изменению объёма. Другими словами, макропараметры состояния жидкости (p , V , T) являются функциями только соответствующих координат (каждая функцией двух других независимых переменных), поэтому (dp , dV , dT) представляются полными дифференциалами [3]

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \cdot dV + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \cdot dT, \quad (7.6)$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \cdot dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \cdot dT, \quad (7.7)$$

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \cdot dp + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \cdot dV. \quad (7.8)$$

Совместное решение уравнений (7.6 – 7.8) даёт возможность прийти к соотношению

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = 0, \quad (7.9)$$

откуда

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = - \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T}. \quad (7.10)$$

Все три частные производные, входящие в уравнение (7.10) имеют вполне определённый физический смысл. Величина α

$$\alpha = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{p=\text{const}}, \quad (2.11)$$

называется коэффициентом объёмного теплового расширения при сохранении постоянным давлением. В таблице 7.1 приведены значения коэффициента объёмного расширения некоторых жидкостей при нормальном внешнем давлении $p_0 \cong 10^5$ Па и температуре $T = 293$ К

Соотношение

$$\beta = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T=\text{const}}, \quad (7.12)$$

представляет собой коэффициент сжимаемости жидкости при постоянной температуре. Коэффициент сжимаемости жидкостей в общем случае зависит от давления p , однако в малых интервалах изменения внешних давлений Δp эту зависимость можно не учитывать. В таблице 7.2 приведены значения коэффициента сжимаемости некоторых технических жидкостей при комнатной температуре $T = 293$ К

Возвращаясь к уравнению (7.9) можно выделить ещё одну характерную для жидкого состояния вещества – термический коэффициент γ

$$\gamma = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V. \quad (7.13)$$

Термические коэффициенты представляют собой постоянные величины только для идеальных газов. Для жидкостей эти величины являются функциями объёма, давления и температуры.

Для реальных газов, как показано выше, уравнение Ван-дер-Ваальса для произвольной массы имеет вид

$$\left(p + \frac{m^2}{\mu^2} \frac{a}{V^2}\right) \left(V - \frac{m}{\mu} b\right) = \frac{m}{\mu} RT, \quad (7.14)$$

$$\left(p + \frac{a}{V_M^2}\right) (V_M - b) = RT, \quad (7.15)$$

a и b – константы Ван-дер-Ваальса, определяемые соотношениями

$$a = -2\pi N_A^2 \int_{d_0}^{\infty} U(x) x^2 dx, \quad b = \frac{2}{3} N_A \pi d_0^3, \quad (7.16)$$

m – масса, V – объём, $m/\mu = \nu$ – количество вещества, R – универсальная газовая постоянная, $U(r)$ – потенциальная энергия, обусловленная взаимодействием двух соседних молекул, d_0 – диаметр молекулы. В газах силы межмолекулярного взаимодействия Ван-дер-Ваальса проявляются только при высоких давлениях и низких температурах.

Как было отмечено выше, молекулы в жидкостях расположены существенно ближе друг к другу, поэтому молекулярное давление в жидкостях $p^* = a/V^2$ в сотни тысяч раз выше, чем в газах. Например, для воды $p^* \cong 1 \cdot 10^9$ Па. В этой связи, для жидкостей в уравнениях (7.14, 7.15) можно пренебречь внешним давлением

$$\frac{a(V-b)}{V^2} = RT. \quad (7.17)$$

Молекулярное давление, как и многие характеристики микроструктуры не может быть измерено современными инструментальными методами. Мерой молекулярного давления может служить величина работы, которая совершается при прохождении молекулой поверхностного слоя жидкости. Процесс отрыва молекулы от поверхностного слоя жидкости называется испарением и характеризуется теплотой испарения, величину которой можно измерить инструментальными методами. По сравнению с огромной величиной молекулярного давления в жидкостях все внешние воздействия, которые можно реализовать на практике, относительно малы, что собственно и обеспечивает минимальную реакцию на изменение внешних условий.

Таблица 7.1

№	Жидкость	$\alpha, 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	№	Жидкость	$\alpha, 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
1	Анилин	858	13	Серная кислота	570
2	Ацетон	1487	14	Сероуглерод	1210
3	Бензин авиационный (Б – 70)	1100	15	Скипидар	937
4	Бензол	1237	16	Спирт метиловый	1220
5	Бром	1113	17	Спирт этиловый	1100
6	Вода	208	18	Толуол	1099
7	Глицерин	505	19	Топливо Т – 1	940
8	Керосин ($0^\circ - 100^\circ\text{C}$)	900	20	Топливо ТС – 1	980
9	Мазут ($0^\circ - 100^\circ\text{C}$)	600	21	Трансформаторное масло	600
10	Нефть ($0^\circ - 100^\circ\text{C}$)	700 - 1000	22	Толуол	1099
11	Ртуть	181	23	Хлороформ	1273
12	Ртуть ($0^\circ - 100^\circ\text{C}$)	182	24	Эфир этиловый	1650

Таблица 7.2

Жидкость	β , ГПа ⁻¹	Жидкость	β , ГПа ⁻¹
Ртуть	0,038	Бензол	0,97
Глицерин	0,22	Этиловый спирт	1,17
Вода	0,47	Ацетон	1,27
Керосин	0,82	Эфир	1,43

Взаимосвязь между термическими коэффициентами можно установить путём подстановки в уравнение (7.10) соответствующих значений частных производных (7.11, 7.12, 7.13)

$$\gamma p = \frac{\alpha}{\beta}. \quad (7.18)$$

Исходя из математических соображений, для параметров (p , V , T) можно записать следующее тождество

$$\frac{\partial^2 V}{\partial T \cdot \partial p} = \frac{\partial^2 V}{\partial p \cdot \partial T}, \quad (7.19)$$

которое преобразуется к виду

$$\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T. \quad (7.20)$$

Подставим в последнее уравнение полученные соотношения для термических коэффициентов

$$\frac{\partial \alpha}{\partial p} + \frac{\partial \beta}{\partial T} = 0.$$

Экспериментально установлено, что для большинства жидкостей имеют место соотношения: $(\partial \beta / \partial T) > 0$, $(\partial \alpha / \partial p) < 0$. Исключение составляет, в частности, вода в области температур $T \leq 323$ К, для которой

$$\frac{\partial \beta}{\partial T} < 0, \quad \frac{\partial \alpha}{\partial p} > 0. \quad (7.21)$$

Уравнение (7.21), в частности, не противоречит существованию максимума плотности воды при температуре $T \cong 277$ К (+ 4 °С) и нормальном атмосферном давлении.

7.3. Поверхностное натяжение и капиллярные явления

К молекуле, находящейся в жидкости на расстоянии от поверхности, превышающем радиус сферы молекулярного взаимодействия приложены силы притяжения со стороны окружающих её соседей (рис. 7.3), при этом равнодействующая этих сил в среднем равна нулю. Для молекул, расположенных в приграничном слое жидкости ситуация меняется, появляется некомпенсированная сила F_σ , направленная внутрь жидкости. Для того чтобы молекулу удалить с поверхности жидкости необходимо совершить работу.

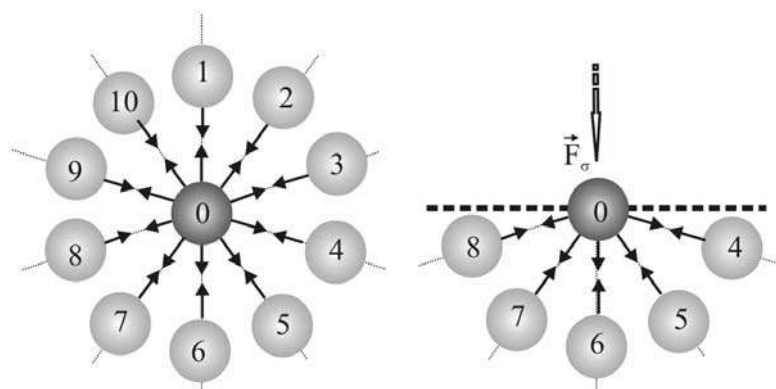


Рис. 7.3. Возникновение поверхностных сил

В качестве модели поверхность жидкости можно рассматривать как некую упругую плёнку, которая стремится уменьшить свою поверхность, создавая в жидкости добавочное давление. Если элементарная работа внешних сил для негоризонтальной поверхности жидкости dA , необходимая для изменения её на величину ds , то отношение

$$\sigma = \frac{dA}{ds}, \quad (7.22)$$

для данной жидкости при фиксированной температуре является величиной постоянной, получившей наименование коэффициента поверхностного натяжения. В таблице 7.3 приведены значения коэффициента поверхностного натяжения для некоторых жидкостей.

Таблица 2.3

Жидкость	Химическая формула	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma, 10^{-3} \text{ Н/м}$	Жидкость	Химическая формула	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma, 10^{-3} \text{ Н/м}$
Азотная кислота	HNO_3	—	59,5	Нитробензол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	-	43,9
Анилин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	19,5	40,84	Ртуть	Hg	20	471,6
Ацетон	CH_3COCH_3	16,8	23,35	Серная кислота (85%)	H_2SO_4	-	57,4
Бензол	C_6H_6	17,5	29,16	Спирт метиловый	CH_3OH	20	23,02
Вода	H_2O	20	72,58	Спирт этиловый	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	20	22,03
Гексан	C_6H_{14}	8,2	18,58	Толуол	C_7H_8	17,5	28,52
Глицерин	$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$	18,0	18,54/64,7	Уксусная кислота	CH_3COOH	20	23,46
Керосин	-	0	28,9	Хлороформ	CHCl_3	25	26,2
Нефть	-	-	26	Эфир этиловый	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	25,3	16,7

Уравнение первого начала термодинамики применительно к поверхностным явлениям на границе жидкости можно записать следующим образом

$$dQ = dU - \zeta dA = dU - \zeta \sigma ds, \quad (7.23)$$

где ζ – термический эквивалент работы. Преобразуем уравнение (7.23) с учётом того, что изменения внутренней энергии dU и объёма dV представляют собой полные дифференциалы функций U и V от независимых переменных x и y

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial x} - \zeta \sigma \frac{\partial s}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial U}{\partial y} - \zeta \sigma \frac{\partial s}{\partial y} \right)_x dy. \quad (7.24)$$

Будем рассматривать далее в качестве независимых переменных следующие величины $x = s$, $y = T$, а коэффициенты при независимых переменных dx и dy представим следующим образом

$$\lambda_s = \left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)_y - \zeta \sigma \left(\frac{\partial s}{\partial x} \right)_y = \left(\frac{\partial U}{\partial s} \right)_T - \zeta \sigma, \quad (7.25)$$

$$C_s = \left(\frac{\partial U}{\partial y} \right)_x - \zeta \sigma \left(\frac{\partial s}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_s - \zeta \sigma. \quad (7.26)$$

Исходное уравнение (7.23) с учётом соотношений (7.25) и (7.26) примет вид

$$dQ = \lambda_s ds + C_s dT, \quad (7.27)$$

где λ_s – скрытая теплота увеличения поверхности, C_s – теплоёмкость при постоянной поверхности жидкости. Уравнение первого начала термодинамики с учётом сделанных преобразований переписывается следующим образом

$$\left(\frac{\partial \lambda_s}{\partial T} \right)_s - \left(\frac{\partial C_s}{\partial s} \right)_T = -\zeta \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_s, \quad (7.28)$$

откуда

$$\lambda_s = -\zeta T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_s. \quad (7.29)$$

Первое начало термодинамики с учётом уравнения (7.29) примет вид

$$dQ = -\zeta T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_s ds + C_s dT. \quad (7.30)$$

Изменение внутренней энергии, таким образом, определится уравнением

$$dU = \zeta \left(\sigma - T \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_s ds + C_s dT, \quad (2.31)$$

величина $\left(\sigma - T \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_s ds$ называется поверхностной энергии. Введём обозначение

$$\left(\sigma - T \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_s ds = U_s, \quad (7.32)$$

$$U_s = \sigma - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_s, \quad (7.33)$$

откуда коэффициент поверхностного натяжения σ определится как

$$\sigma = U_s + T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_s. \quad (7.34)$$

На основании уравнения (7.34) можно получить зависимость коэффициента поверхностного натяжения от температуры. Решение (2.34) имеет вид

$$\sigma = \sigma_0 - (1 - \gamma_s T), \quad (7.35)$$

где σ_0 – коэффициент поверхностного натяжения при $T = 273$ К, γ_s – постоянный для данного типа жидкости коэффициент, определяемый как

$$\gamma_s = -\frac{1}{\sigma_0} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial T}. \quad (7.36)$$

Если продифференцировать уравнение (7.36) вторично по T , то получается что

$$\frac{d^2 \sigma}{dT^2} = 0, \Rightarrow \left(\frac{\partial C_s}{\partial s} \right)_T = 0, \quad (7.37)$$

другими словами, теплоёмкость жидкости при постоянной поверхности не зависит от абсолютной величины этой поверхности.

Справедливость уравнения (7.35) была неоднократно подтверждена экспериментально для широкого класса жидкостей. На рисунке 274 приведена графическая зависимость $\sigma = f(t)$ (светлые точки) для воды в диапазоне температур от -8°C до 120°C .

Поверхностное натяжение, будучи обусловлено некомпенсированными силами, действующими на поверхностный слой жидкости со стороны молекул, расположенных под поверхностью не зависит величины и формы поверхности в случае макроскопического образца жидкости. Если рассмотреть воображаемый разрез поверхности жидкости, то на его края будут действовать противоположные по направлению силы. Величина этих сил, отнесённая к единице поверхности, определится как

$$F_\sigma = \sigma \ell, \quad (7.38)$$

где ℓ – единица длины. Явление поверхностного натяжения объясняет такие характерные для жидкости явления, как вспенивание и образование капель. Возникновение пены на поверхности обусловлено поднимающимися из глубинных слоёв газовыми пузырьками. При достижении поверхности на пузырёк начинает действовать удвоенная сила поверхностного натяжения, которая по величине превосходит силу Архимеда. Пузырьки вспучивают поверхность жидкости, образуя пену. Истечение жидкостей из отверстий малого диаметра возникают капли. Действие силы тяжести приводит к выгибанию поверхности границы жидкости с последующим превращением в грушевидную каплю, которая отрывается от среза тонкого канала в момент, когда сила тяжести превзойдёт силы поверхностного натяжения. На рис. 7.5. показана картина возникновения и периодического отрыва капель воды из неплотно закрытого крана. Другими словами, с позиций механики, под действием двух переменных во времени сил возникает типичный автоколебательный процесс.

Применительно к капилляру условие статического равновесия столбика жидкости при его поднятии или опускании относительно поверхности на основании уравнения (2.38) можно за-

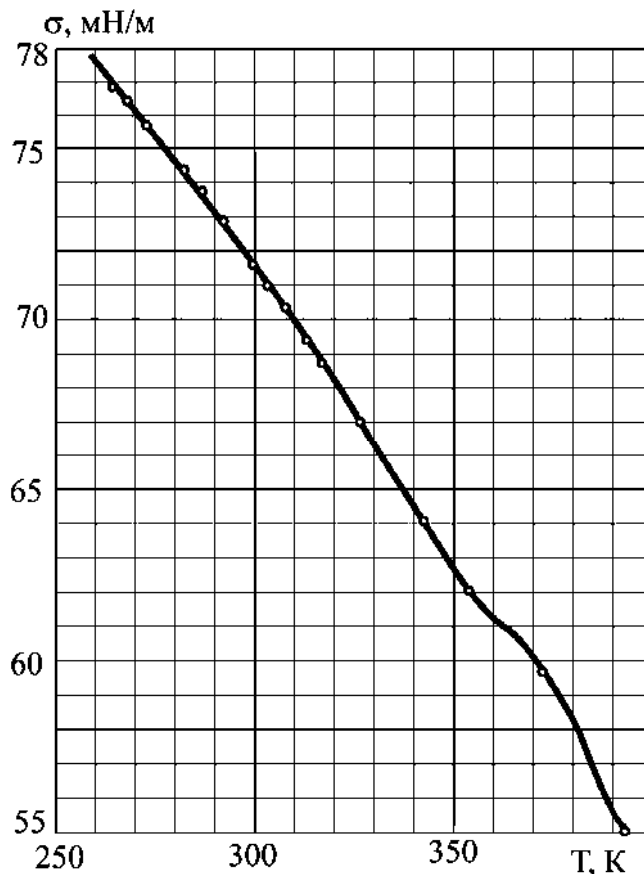


Рис. 7.4. Зависимость коэффициента поверхностного натяжения от температуры



Рис. 7.5. Капельное истечение жидкости

писать следующим образом

$$mg = \pi r^2 h (\rho_L - \rho_p) = \sigma 2\pi r, \quad (7.39)$$

где ρ_L – плотность жидкости, ρ_p – плотность насыщенного пара. Коэффициент поверхностного натяжения, таким образом можно представить следующим образом

$$\sigma = \frac{1}{2} r h g (\rho_L - \rho_p). \quad (7.40)$$

Из последнего уравнения следует ещё одна комбинация величин, сохраняющая своё значение для данной жидкости

$$a^2 = \frac{2\sigma}{g\rho_L}, \quad (7.41)$$

которая называется капиллярной постоянной. Капиллярная постоянная для некоторых жидкостей имеет значения, приведенные в табл. 7.4

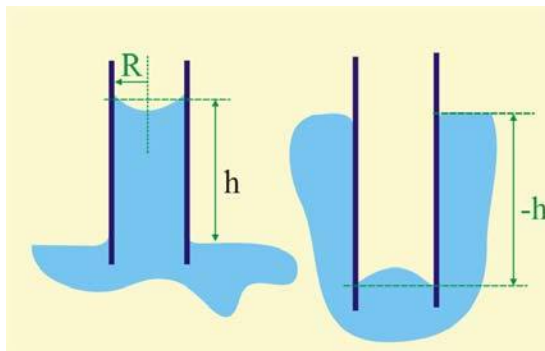


Рис. 7.6. Капиллярные явления

Таблица 7.4

Жидкость	Температура в $^{\circ}\text{C}$	Коэффициент поверхностного натяжения σ , мН/м	Капиллярная постоянная, a^2 , 10^{-4} м^2
Ртуть	18°	470	7,6
Вода	0°	76	15,41
Этиловый спирт	20°	22,03	5,89
Этиловый эфир	$25,3^{\circ}$	16,7	5,35
Бензол	$17,5^{\circ}$	29,16	6,71
Хлороформ	25°	26,2	3,73

При соприкосновении жидкостей с твёрдой поверхностью на границе раздела, за счёт взаимодействия молекул жидкости, твёрдого тела и газа могут возникать три характерных случая, схематично изображённые на рис. 7.7.

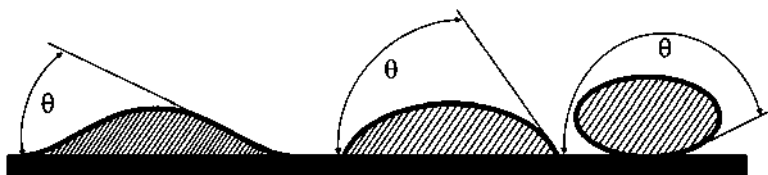


Рис. 7.7. Варианты смачиваемости твёрдой поверхности жидкостью

Плоскую кривую, ограничивающую контакт жидкости с твёрдой поверхностью называют периметром смачивания. В положении статического равновесия капли жидкости на твёрдой поверхности, когда положение и величина параметра смачивания не меняется состояние контакта можно охарактеризовать параметром

$$\phi = \cos \theta = \frac{\sigma_{23} - \sigma_{13}}{\sigma_{12}} = \frac{\zeta}{\sigma_{12}}, \quad (7.42)$$

где θ – краевой угол или угол смачивания, σ_{23} , σ_{13} , σ_{12} – коэффициенты поверхностного натяжения на границах раздела фаз. Условие (7.42) вытекает из рассмотрения равновесия трёх сил, приложенных к единице длины периметра смачивания и направленных перпендикулярно к нему в плоскости, касательной к соответствующей поверхности. В табл. 7.5 приведены значения краевого угла для различных случаев контакта воды с твёрдыми поверхностями.

Смачиваемость поверхности жидкостью тем лучше, чем больше значение разности коэффициентов поверхностного натяжения твёрдое тело – жидкость, твёрдое тело – газ $\sigma_{23} - \sigma_{13}$. Если $\sigma_{23} > \sigma_{13} + \sigma_{12}$, то жидкость беспрепятственно растекается по твёрдой поверхности, в случае $\sigma_{13} > \sigma_{23} + \sigma_{12}$ наблюдается полное несмачивание, периметр смачивания стягивается в точку.

Таблица 2.5

	Температура в $^{\circ}\text{C}$	Краевой угол
Вода – азобензол	14	77
Вода – парафин	14	$106^{\circ} 43'$
Вода – стекло	4,4	144°
	3	148°
	4	140°
	9	$139,41^{\circ}$
	16	139°
	18	128°

7.4. Явления переноса в жидкостях

Явления переноса в жидкостях изучает физическая кинетика, описывающая на микро-скопическом уровне процессы, имеющие место в статически неравновесных системах. Прежде всего, к таким процессам следует отнести перенос вещества, энергии и импульса (количества движения). Процессы переноса в жидкостях, в большинстве своём, являются необратимыми, т.е. сопровождаются возрастанием энтропии. При нарушении состояния равновесия жидкость, как термодинамическая система, будучи предоставленная самой себе стремится вернуться в равновесное состояние, минимизируя свою энергетику. В жидкостях при этом возникают потоки молекул, тепла, и других параметров, направленные на сглаживание локальных неоднородностей.

Предположим, что некая величина α , отнесённая к единице массы жидкости, удовлетворяет закону сохранения. Для произвольного объёма жидкости V значение этой величины A определится интегралом

$$A = \int_V \rho_0 \alpha dV, \quad (7.43)$$

где ρ_0 – плотность молекул в объёме V . Если макроскопические перемещения объёма отсутствуют, то скорость изменения величины A определится в виде первой производной по времени

$$\frac{dA}{dt} = \int_V \frac{\partial}{\partial t} (\rho_0 \alpha) dV. \quad (7.44)$$

Скорость изменения A можно выразить через величину потока $\vec{j}_\alpha$ и интенсивность источника ξ_α

$$\frac{dA}{dt} = - \int_S \vec{j}_\alpha d\vec{s} + \int_V \xi_\alpha dV. \quad (7.45)$$

Приравняв правые части уравнений (2.44) и (2.45)

$$\int_V \frac{\partial}{\partial t} (\rho_0 \alpha) dV = - \int_S \vec{j}_\alpha d\vec{s} + \int_V \xi_\alpha dV, \quad (7.46)$$

применяя далее к последнему соотношению теорему Гаусса, получим

$$\int_V \left[\frac{\partial}{\partial t} (\rho_0 \alpha) + \nabla \vec{j}_\alpha - \xi_\alpha \right] dV = 0 \quad (7.47)$$

Для произвольной величины объёма V подынтегральное выражение должно быть равным нулю

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_0 \alpha) + \nabla \vec{j}_\alpha - \xi_\alpha = 0. \quad (7.48)$$

Поток может обеспечиваться двумя механизмами переноса. Во-первых, поток может быть обусловлен конвективным механизмом движения, когда имеет место движение жидкости в целом

$$\vec{j}_{\alpha k} = \rho_0 \alpha \vec{u}, \quad (7.49)$$

где $\vec{u}$ – вектор локальной скорости жидкости. Во-вторых, не конвективный поток $\vec{j}_{\alpha n}$. Для однокомпонентной жидкости, с учётом удовлетворения законам сохранения, в процессах переноса могут участвовать – масса, импульс и энергия.

В процессе переноса массы $\alpha = 1$, $\phi_\alpha = 0$, $\vec{j}_{\alpha n} = 0$, уравнение (7.48) в этом случае принимает вид

$$\frac{\partial \rho_0}{\partial t} + \nabla (\rho_0 \vec{u}) = 0. \quad (7.50)$$

При переносе импульса $\alpha = \vec{u}$, не конвективный поток импульса можно представить как тензор напряжений $\vec{\sigma}_*$, взятый с обратным знаком. Исследуемому объёму жидкости при этом в единицу времени передаётся импульс $\vec{\sigma}_* d\vec{s}$, что позволяет представить не конвективный поток следующим образом

$$\vec{j}_{\text{ан}} = -\nabla \vec{\sigma}_*. \quad (7.51)$$

Интенсивность источника при переносе импульса определяется системой внешних сил, действующих на единицу объёма $\phi_u = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^{i=n} \vec{F}_i$. Уравнение (7.48) для случая переноса импульса запишется так

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_0 \vec{u}) + \nabla(\rho_0 \vec{u} \vec{u}) = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^{i=n} \vec{F}_i + \nabla \vec{\sigma}_*. \quad (7.52)$$

Принимая плотность ρ_0 одинаковой по всему объёму, уравнение переноса импульса (1.52) перепишем следующим образом

$$\rho_0 \frac{d\vec{u}}{dt} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^{i=n} \vec{F}_i + \nabla \vec{\sigma}_*. \quad (7.53)$$

Уравнение переноса импульса, как видно из уравнения (7.53) по физической своей сути совпадает с уравнением основного закона динамики. Правая часть уравнения представляет собой сумму внешних и внутренних сил действующих на единичный объём жидкости.

При переносе энергии сохраняющаяся величина α в исходном уравнении (7.43) будет представлять собой сумму кинетической энергии единицы массы жидкости и внутренней энергии

$$\alpha = U_* + \frac{u^2}{2}. \quad (7.54)$$

В единицу времени внешними силами единице объёма передаётся мощность

$$\delta N_* = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^{i=n} \vec{F}_i \vec{u}. \quad (7.55)$$

Уравнение переноса энергии с учётом уравнения (7.55) и неоднородности сил давления и внутреннего трения запишется следующим образом

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\rho_0 \left(U_* + \frac{u^2}{2} \right) \right] + \nabla \left[\rho_0 \vec{u} \left(U_* + \frac{u^2}{2} \right) \right] = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^{i=n} \vec{F}_i \vec{u} + \nabla(\vec{\sigma} \vec{u}) - \nabla \vec{q}, \quad (2.56)$$

где $\vec{q}$ – не конвективный поток энергии, который можно рассматривать как поток тепла

$$\vec{q} = -K \nabla T. \quad (7.57)$$

Перепишем уравнение (2.56) следующим образом

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\rho_0 \left(U_* + \frac{u^2}{2} \right) \right] + \nabla \left[\rho_0 \vec{u} \left(U_* + \frac{u^2}{2} \right) \right] - \frac{1}{V} \sum_{i=1}^{i=n} \vec{F}_i \vec{u} - \nabla(\vec{\sigma} \vec{u}) = -\nabla \vec{q}. \quad (7.58)$$

Левая часть уравнения (7.58) раскрывает механизм преобразования кинетической энергии движения молекул жидкости в тепло, что даёт основание записать его в виде

$$\rho_0 C \frac{dT}{dt} = -\nabla \vec{q}, \quad (7.59)$$

где C – термодинамическая постоянная величина, сохраняющая своё значение для данной жидкости. Полученные выше соотношения позволяют сформулировать количественные параметры процессов переноса в части явлений диффузии, внутреннего трения и теплопроводности.

Явлением диффузии называется процесс установления равновесной концентрации в смеси двух или более жидкостей. Плотность диффузионного потока, измеряемого в $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ определяется законом Фика, который следует из уравнения переноса массы (7.50)

$$\vec{j}_m = -D \frac{\partial n}{\partial x}, \quad (7.60)$$

где n – концентрация, x – координата, D , $[m^2/c]$ – коэффициент диффузии. Коэффициент диффузии для жидких сред имеет ярко выраженную тенденцию увеличения с ростом температуры. Приблизённо зависимость коэффициента диффузии от температуры можно оценить, используя уравнение

$$D \approx d_0^2 \nu_0 \exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right), \quad (2.61)$$

где d_0 – расстояние между молекулами, $\langle \nu_0 \rangle$ – средняя частота колебаний молекулы относительно положения равновесия, W – энергия активации, определяемая величиной и типом межмолекулярных связей. Следует отметить, что время, в течение, которого молекула жидкости находится в колебательном состоянии τ_0 (период релаксации) на много превышает период колебаний самой молекулы. Период релаксации молекул определяется температурой, уменьшаясь с её ростом

$$\langle \tau_0 \rangle = \exp\left(\frac{W}{k_B T}\right). \quad (7.62)$$

Таким образом, молекула жидкости колеблется около некоторого мгновенного центра равновесия в течение времени $\langle \tau_0 \rangle$, а затем поступательно перемещается, в большинстве своём, на расстояния $\ell \approx 10^{-10}$ м. Молекулы, находящиеся в приповерхностном слое жидкости в стадии своего поступательного движения могут вылетать за границу контактирующих фаз, переходя в парообразное состояние.

В табл. 7.6 приведены экспериментальные величины коэффициента диффузии веществ, растворённых в воде.

Таблица 7.6

Вещество	Концентрация моль/л	$t, ^\circ C$	$D, 10^{-9} m^2/c$
Азот	0	18	1,63
Аммиак	3,55	4,5	1,23
Бром	0,005	25	1,18
Вода	0,99	20	1,05
Вода тяжёлая	0	25	2,5
Водород	0	18	3,6
Глицерин	0,25	10	0,63
Двуокись углерода	0	18	1,46
Калий хлористый	1,0	18	1,54
Кислород	0	25	2,6
Кислота азотная	0,84	5,5	1,7
Кислота соляная	0	25	3,1
Кислота уксусная	0	12,5	0,91
Магний серно-кислый	0,5	15,5	0,54
Медь сернокислая	0,5	17	0,34
Медь хлористая	1,5	10	0,5
Сероводород	0	15	1,43
Спирт метиловый	0	15	1,28
Спирт этиловый	0	15	1,0
Хлор	0,1	16,3	1,3

Внутреннее трение (вязкость) является следствием переноса импульса между отдельными слоями жидкости. Уравнение (2.53) позволяет для потока импульса записать следующее соотношение, предложенное в своё время Ньютоном

$$j_{\eta} = -\eta \frac{du}{dx} s, \quad (7.63)$$

где η – коэффициент динамической вязкости, подставляющий собой величину импульса (количества движения) переносимого от одного слоя жидкости к другому слою в единицу времени через единичную площадку при градиенте скорости равном единице. В табл. 7.7 приведены значения коэффициента динамической вязкости для некоторых технических жидкостей

Таблица 1.7

Вещество	При температуре °С, Па·с				
	0°	10°	20°	50°	100°
Анилин	10,2	6,5	4,40	1,80	0,80
Ацетон	0,395	0,356	0,322	0,246	-
Бензол	0,91	0,76	0,65	0,436	0,261
Бром	1,253	1,107	0,992	0,746	-
Вода	-	1,304	1,002	0,548	-
Глицерин	12100	39500	1499	-	-
Кислота уксусная	-	-	1,22	0,74	0,46
Масло касторовое	-	2420	986	-	16,9
Масло машинное	-	-	-	-	4,9
Масло цилиндрическое	-	-	-	-	18,7
Нитробензол	3,09	2,46	2,01	1,24	0,70
Пентан	0,283	0,254	0,229	-	-
Ртуть	1,685	1,615	1,554	1,407	1,240
Сероуглерод	0,433	0,396	0,336	-	-
Силикон	201	135	99,1	47,6	21,5
Спирт метиловый	0,817	0,68	0,584	0,396	-
Спирт этиловый	1,78	1,41	1,19	0,701	0,326
Толуол	0,768	0,667	0,586	0,420	0,271
Углерод четырёххлористый	1,35	1,13	0,97	0,65	0,387
Хлороформ	0,70	0,63	0,57	0,426	-
Эфир этиловый	0,296	0,268	0,243	-	0,118

Теплопроводность. Процесс переноса энергии называется теплопроводностью, его рассматривают, как правило, по аналогии с течением жидкости. Введя в рассмотрение плотность потока тепла $\vec{j}_Q$, который можно рассматривать как вектор, направленный в сторону распространения в жидкости тепла равный по величине количеству тепла Q , проходящего в единицу времени через единичную площадку, расположенную перпендикулярно направлению распространения тепла. Применительно к одномерному случаю уравнение переноса энергии (7.59) можно представить следующим образом

$$\rho_L c \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{\partial j_Q}{\partial x}, \quad (7.64)$$

где c – удельная теплоёмкость жидкости. Принимая, что стационарный поток тепла пропорционален разности температур двух параллельных элементарных площадок, уравнение (7.64) можно представить следующим образом

$$j_Q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (7.65)$$

где λ – коэффициент теплопроводности, зависящий от индивидуальных физических свойств жидкости. Подставим значение теплового потока j_Q из уравнения (7.65) в уравнение (7.64)

$$\rho_L c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right). \quad (7.66)$$

В ряде случаев для однородных жидкостей зависимости коэффициента теплопроводности от температуры не наблюдается, последнее уравнение при этом принимает более простой вид

$$\rho_L c \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}. \quad (7.67)$$

Последнее уравнение содержит три индивидуальных для данной жидкости физические величины, их целесообразно объединить в одну

$$a = \frac{\lambda}{\rho_L c}, \quad (7.68)$$

которая называется коэффициентом температуропроводности. Уравнение теплопроводности при использовании коэффициента температуропроводности принимает вид

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}. \quad (7.69)$$

В табл. 7.8 приведены значения удельной теплоёмкости жидкостей

Таблица 7.8

Жидкость	Температура, °C	c, кДж/(кг·K)
Азотная кислота (100%)	20	1,72
Анилин	0	2,018
Анилин	2050	2,641
Анилин	0	2,144
Ацетон	20	2,160
Бензин	10	1,42
Бензин	50	2,09
Вода	20	4,182
Вода морская	17	3,936
Вода тяжёлая	20	4,208
Гидроксид аммония	20	4,61
Глицерин	20	2,43
Керосин	20 – 100	2,085
Масло касторовое	20	2,219
Масло кукурузное	10	1,733
Масло подсолнечное рафинированное	20	1,775
Масло трансформаторное	0 – 100	1,88
Масло хлопковое рафинированное	20	1,737
Мёд	20	2,428
Молоко сгущённое с сахаром	15	2,261
Молоко снятое	20	3,977
Молоко цельное	20	3,936
Нафталин расплавленный	80 – 90	1,683
Ртуть	0	0,1465
Ртуть	20	0,1390
Ртуть	100	0,1373
Ртуть	300	0,1359
Серная кислота (100%)	20	1,38
Сероуглерод	20	1,00
Скипидар	20	1,800
Спирт метиловый	0	2,43
Спирт метиловый	20	2,47
Спирт этиловый	0	2,3
Спирт этиловый	20	2,47

Спирт этиловый	50	2,81
Топливо авиационное Т-1,ТС-1	20	2,01
Фреон - 12	20	2,01
Эфир этиловый	100	2,34

Значения коэффициента теплопроводности жидкостей приведены в табл. 7.9

Таблица 7.9

Жидкость	t, °C	λ , Вт(м·К)	Жидкость	t, °C	λ , Вт(м·К)
Ацетон	0	0,117	Кислота уксусная	-	0,18
Бензол	12	0,139	Нефть	13	0,149
Вода	4,1	0,54	Нитробензол	12,5	0,159
Вода тяжёлая	0	0,559	Сероуглерод	12	0,144
Гексан	4	0,152	Спирт метиловый	12	0,207
Глицерин	12	0,281	Спирт этиловый 90%	12	0,184
Дихлорэтан	-	0,147	Толуол	0	0,146
Кислота серная 90%	32	0,354	Углерод четырёххлористый	12	0,106
Кислота соляная 38%	32	0,440	Хлороформ	12	0,121

7.5. Фазовые равновесия и фазовые превращения

Фазовыми превращениями первого рода называются процессы перехода вещества из одного состояния в другое (рис. 7.1). Жидкость как термодинамическая система может быть гомогенной или гетерогенной. К гомогенному состоянию относятся такие термодинамические системы, когда во всём исследуемом объеме имеет место постоянство химического состава и физических свойств или их монотонное (без скачков) изменение. Гетерогенной система становится тогда, когда наряду, например, с жидкой основной фазой одновременно присутствуют другие фазы, конкурентные основной. Образование конкурентной фазы, например газообразной или парообразной может происходить не одновременно во всей жидкости, а в некоторых её локальных объемах. В этом случае говорят о наличии гомогенных областей в гетерогенной системе или наоборот. Каждая фаза отделяется от конкурентной поверхностью раздела, при пересечении которой практически мгновенно изменяются химические и физические характеристики вещества. Так, например, при образовании в воде конкурентной фазы в виде паровых или газовых полостей, плотность фаз отличается существенно (практически на три порядка), то же можно сказать и о других физических свойствах. Достаточно часто на практике наблюдаются ситуации, когда две конкурирующие фазы существуют одновременно, т.е. находятся в состоянии динамического равновесия. Примером такой распространенной ситуации может служить поверхность жидкости, контактирующая со «своим» насыщенным паром.

Если исследуемый объем жидкости не обменивается с внешней средой теплотой и работой, то такая система считается термоизолированной, изменение внутренней энергии и объема будут равны нулю, т.е. $dU = 0$, $dV = 0$. Изменение энтропии в этом случае должно удовлетворять условию Клаузиуса: $dS \geq 0$. Равновесное состояние изолированной системы, таким образом, может быть представлено следующим образом

$$S = S_{\max}, \quad dS = 0, \quad d^2S < 0, \quad (7.70)$$

другими словами, энтропия имеет максимум. Уравнение (7.70) описывает ситуацию практически не встречающуюся на практике, т.к. всегда наблюдаются те или иные взаимодействия с внешней средой, которые можно классифицировать следующим образом.

1. Исследуемый неизменный объем жидкости обменивается с внешней средой теплотой таким образом, что температура остаётся постоянной $V = \text{const}$, $S = \text{const}$. Уравнение (7.70) примет вид

$$dU \leq 0; \quad U = U_{\min}; \quad d^2U > 0. \quad (7.71)$$

2. Система отдаёт или получает тепло, совершая при этом механическую работу при неизменном давлении и энтропии: $p = \text{const}$, $S = \text{const}$. Условие равновесия: $dH \leq 0$, причём в состоянии равновесия можно охарактеризовать следующим образом

$$H = H_{\min}; \quad dH = 0; \quad d^2H > 0. \quad (7.71)$$

3. При сохранении объема система обменивается с окружающим пространством теплом при неизменности температуры: $V = \text{const}$, $T = \text{const}$. Условие равновесия примет вид $-dF \leq 0$, состояние равновесия будет характеризоваться следующими соотношениями

$$F = F_{\min}, \quad dF = 0, \quad d^2F > 0, \quad (7.72)$$

где $F = U - TS$ – свободная энергия системы (энергия Гельмгольца).

4. Система обменивается с внешней средой теплотой и работой при неизменности давления и температуры: $p = \text{const}$, $T = \text{const}$. Условие равновесия наступает при $dG \leq 0$, а состояние равновесия характеризуется соотношениями

$$G = G_{\min}, \quad dG = 0, \quad d^2G > 0, \quad (7.73)$$

где $G = H - TS$ – энергия Гиббса.

В термодинамике величины H , U , F , G называют характеристическими функциями. Если известны уравнения характеристических функций

$$U = f(V, S), \quad H = f(p, S), \quad F = f(V, T), \quad G = f(p, T), \quad (7.74)$$

то возможен расчет большинства термодинамических величин, характеризующих жидкость как термодинамическую систему.

Фазовый переход жидкости в пар количественно характеризуется уравнением

$$\frac{dp_s}{dT} = \frac{r}{T(v_L - v_p)}, \quad (7.75)$$

где p_s – давление насыщенных паров, r – теплота парообразования, v_L, v_p – удельный объём жидкой и паровой фазы. Из уравнения (2.75) следует, что образование конкурентной паровой фазы в жидкости возможно в тех локальных объёмах, где давление становится равным давлению насыщенных паров данной жидкости. Таких условий можно достичь двумя способами, увеличивая температуру до температуры кипения или понижая давление до давления насыщенных паров.

Как видно из приведенных выше соотношений нарушение равновесия может происходить по термодинамическим и механическим причинам, т.е. при изменении либо температуры, либо давления. Тепловое равновесие предполагает одинаковость температуры конкурентных фаз, механическое равновесие подразумевает равенство давлений по обе стороны границы раздела.

В табл. 7.10 приведены значения удельной теплоты парообразования (испарения) воды в зависимости от температуры при нормальном внешнем давлении $p \cong 10^5$ Па

Таблица 7.10

$t, ^\circ\text{C}$	$r, \text{кДж/кг}$	$t, ^\circ\text{C}$	$r, \text{кДж/кг}$
0	2501	80	2308
5	2589	100	2256
10	2477	160	2083
15	2466	200	1941
18	2458	300	1404
20	2453	370	438
30	2430	374	115
50	2382	374,15	0

Табл. 7.11 содержит значения r для некоторых веществ в жидком состоянии

Таблица 7.11

Жидкость	$r, \text{кДж/кг}$	Жидкость	$r, \text{кДж/кг}$
Азот жидкий	201	Гелий жидкий	23
Алюминий	9200	Железо	6300
Бензин	230 - 310	Керосин	209 - 230
Висмут	840	Кислород жидкий	214
Вода (0°C)	2500	Магний	5440
Вода (20°C)	2450	Медь	4800
Вода (100°C)	2260	Олово	3010
Вода (370°C)	440	Ртуть	293
Вода ($374,15^\circ\text{C}$)	0	Свинец	860
Водород жидкий	450	Спирт Этиловый	906
Воздух	197	Эфир этиловый	356

Давление насыщенных паров, как функцию температуры можно получить, интегрируя дифференциальное уравнение (7.75)

$$\frac{dp_s}{dT} = \frac{r}{T_0} = \frac{\mu r}{RT^2} p_s, \Rightarrow \frac{dp_s}{p_s} = \frac{\mu r}{R} \frac{dT}{T^2}, \Rightarrow \ln p_s = -\frac{\mu r}{RT} + C. \quad (2.76)$$

Постоянную интегрирования C можно определить, зная значение давления насыщенных паров для какой-либо температуры. Зависимость давления насыщенных паров воды (H_2O) p_s от её температуры показана в табл. 7.12

Таблица 7.12

$t, ^\circ C$	$p_s, \times 10^3 \text{ Па}$	$t, ^\circ C$	$p_s, \times 10^3 \text{ Па}$
-5	0,4	16	1,81
0	0,61	17	1,93
1	0,65	18	2,07
2	0,71	19	2,2
3	0,76	20	2,33
4	0,81	21	2,49
5	0,88	22	2,64
6	0,93	23	2,81
7	1,0	24	2,99
8	1,06	25	3,17
9	1,14	26	3,36
10	1,23	27	3,56
11	1,33	28	3,79
12	1,4	29	4,0
13	1,49	30	4,24
14	1,6	100	101,29
15	1,71	200	1549,78

Таким образом, если известно давление насыщенных паров жидкости $p_{s(i)}$ при некоторой температуре T_i , то, исключая постоянную интегрирования, для p_s , можно написать следующее уравнение

$$p_s = p_{s(i)} \exp \frac{\mu r}{R} \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T} \right). \quad (7.77)$$

Как видно из приведенных данных, условие образования в жидкости конкурентной фазы не может быть однозначно охарактеризовано только уравнением состояния, которое связывает давление, объём и температуру $f(p, V, T) = 0$. Уравнения (7.74) показывают, что при рассмотрении фазовых переходов первого рода необходимо рассматривать энергетические параметры процессов, другими словами, необходимо выразить энергию исследуемого элементарного объёма жидкости, состоящего из множества молекул, как функцию объёма и температуры. Второе начало термодинамики, кстати, позволяет энергетическое уравнение представить как функцию не двух переменных, а только одной.

Следует отметить, что при исследовании условий образования конкурентной фазы при понижении местного давления или увеличении локальной температуры достаточно проблематично применение уравнения (7.77), потому что в качестве значения T_i принимается некая величина, которая является результатом инструментального измерения, т.е. температура некоторого объёма жидкости в который помещён датчик. Его показания могут существенно отличаться от истинной температуры, имеющей место в области возникновения конкурентной фазы.

7.6. Давление под криволинейной поверхностью жидкости

Рассмотрим три характерных типа поверхности жидкости (рис.7.8). В случае плоской поверхности внутри жидкости, вблизи её поверхности будет иметь место только внешнее давление, например атмосферное. Если поверхность жидкости искривлена, то стремление поверхностного

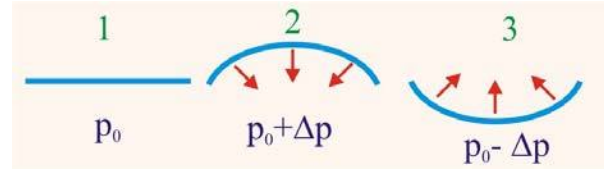


Рис. 7.8. Типы поверхности жидкости

слоя к минимизации площади контакта с пограничной средой, приведёт в возникновению дополнительного давления. В случае выпуклой поверхности дополнительное давление будет суммироваться с внешним давлением, а в случае вогнутой поверхности – вычитаться из внешнего давления. Возникновение дополнительного давления обусловлено особыми свойствами поверхностного слоя жидкости, которые определяются эффектами поверхностного натяжения. Проще всего дополнительное давление вычислить для сферической капли жидкости (рис. 7.9), разделив её на две симметричные полусферы. Вследствие поверхностного натяжения полусферы будут притягиваться друг к другу с силой, равной

$$F = \sigma l, \quad (7.78)$$

где σ – коэффициент поверхностного натяжения, l – длина контура соприкосновения. Сила поверхностного натяжения в данной модели является распределённой по площади круга, т.е. $s = \pi R^2$, давление, обусловленное этой силой, определится как

$$\Delta p = \frac{F}{s} = \frac{2\pi R\sigma}{\pi R^2} = \frac{2\sigma}{R}. \quad (7.79)$$

В геометрии кривизну поверхностей принято характеризовать особой величиной, кривизной поверхности H . В частности для сферы эта величина постоянна и равна

$$H = \frac{1}{R}. \quad (7.80)$$

Избыточное давление в этом случае будет равно

$$\Delta p = 2H\sigma. \quad (7.81)$$

Для поверхности в виде седла (рис. 7.10) кривизна поверхности и избыточное давление определяются уравнениями

$$H = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (7.82)$$

Лаплас доказал, что уравнение (7.81) справедливо для поверхности любой формы, если под H понимать среднюю величину кривизны поверхности в той точке жидкости, под которой определяется дополнительное давление

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right). \quad (7.83)$$

Уравнение (7.83) называется формулой Лапласа.

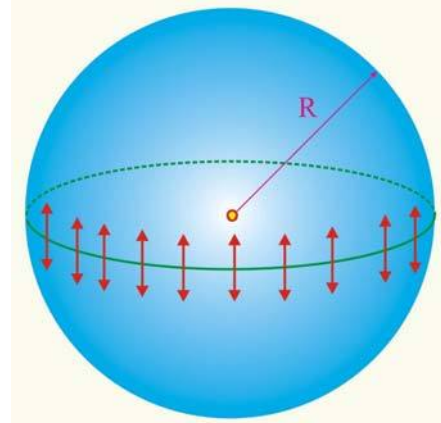


Рис. 7.9. Жидкая сферическая капля

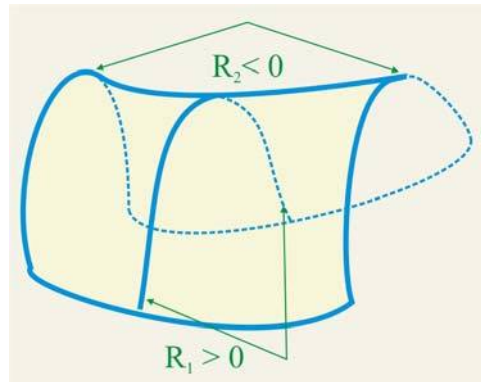


Рис. 7.10. Криволинейная поверхность

Давление, обусловленное кривизной поверхности жидкости, приобретает особое значение при рассмотрении явлений фазовых превращений жидкости, кипения и кавитации. Образование полостей паровоздушных при кипении и кавитации, а так же капель при конденсации происходит, как правило, в жидкостях и газах, находящихся в метастабильном состоянии.

В метастабильном состоянии появляются условия для вскипания жидкости. Жидкое вещество переходит в парообразное состояние, причём начинается процесс не на поверхности жидкости, а в её объёме.

Имеющиеся во всякой реальной жидкости мельчайшие газонаполненные полости становятся центрами парообразования (рис.7.11). Используя, полученные ранее уравнения, можно условие равновесия такой полости в жидкости записать следующим образом

$$p_0 + \rho gh + \frac{2\sigma}{R} = p_s + p_g, \quad (7.84)$$

где p_0 – внешнее давление, p_s – пара внутри полости, p_g – давление газа. Так, например, для полости в воде с $R \cong 10^{-7}$ м при $\sigma \cong 7,2 \cdot 10^{-2}$ Н/м

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{R} = \frac{2 \cdot 7,2 \cdot 10^{-2}}{10^{-7}} \cong 1,44 \cdot 10^5 \text{ Па} . \quad (7.85)$$

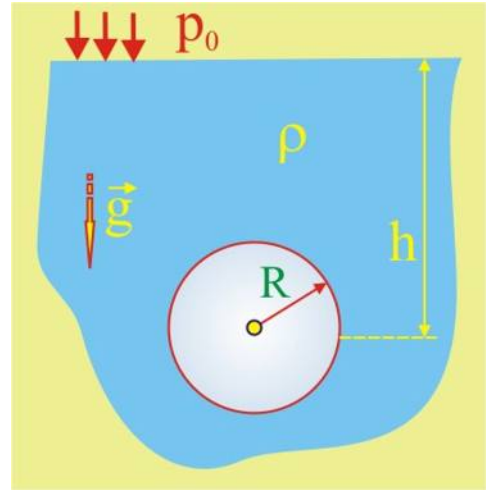


Рис. 7.11. Сферическая газовая полость в жидкости

7.7. Примеры молекулярных и термодинамических явлений в жидкостях

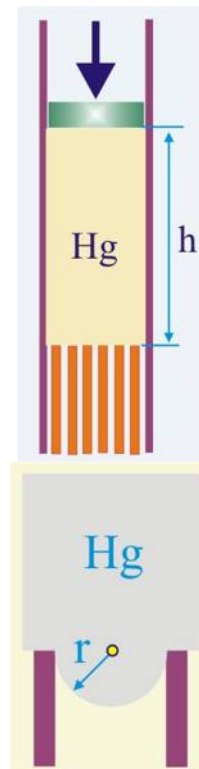
Пример № 1. Вертикальная цилиндрическая стеклянная трубка закрыта снизу пористым фильтром. В трубку наливают ртуть, так что высота её столба составляет $h = 0,1$ м. Посредством поршня на поверхности ртути создаётся избыточное давление $p = 0,02$ МПа, ртуть начинает просачиваться сквозь поры фильтра. Каков радиус каналов фильтра? Коэффициент поверхностного натяжения ртути равен $\sigma = 0,465$ Н/м.

1. Судя по условию задачи, ртуть не смачивает материал фильтра, поэтому на входе в каналы образуется мениск, с такой кривизной, что сила поверхностного натяжения, отнесённая к единице поверхности, уравновешивает силу, обусловленную внешним давлением, которое в данном случае представляется в виде суммы гидростатического давления ртутного столба и давления поршня

$$p + \rho gh = \frac{2\sigma}{r}. \quad (1)$$

2. Примем плотность ртути $\rho = 13,55 \cdot 10^3$ кг/м³ и разрешим (1) в предположении, что минимальное значение радиуса кривизны равно радиусу канала фильтра

$$r = \frac{2\sigma}{p + \rho gh} \cong \frac{2 \cdot 0,465}{2 \cdot 10^3 + 1,355 \cdot 10^4 \cdot 10 \cdot 0,1} \cong 6 \cdot 10^{-5} \text{ м} \cong 60 \text{ мкм}. \quad (2)$$



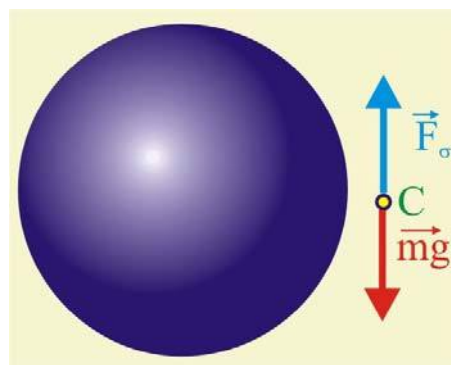
Пример № 2. Коэффициент поверхностного натяжения воды измеряют посредством регистрации массы капли, полученной из пипетки с выходным отверстием радиусом $r = 0,2$ мм. Определить коэффициент поверхностного натяжения, если средняя масса полученных капель составляла $m \cong 1 \cdot 10^{-5}$ кг.

1. В равновесном состоянии, как это следует из термодинамических законов, свободная энергия любой системы должна быть минимальной. Если жидкость находится вне действия силовых полей, то она под действием сил поверхностного натяжения должна принимать форму шара, потому что из всех объёмных фигур шар имеет при данном объёме минимальную поверхность. В идеале, получению капли сферической формы мешает сила тяжести. Потенциальная энергия капли пропорциональна объёму капли

$$mg = \rho V = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho, \quad (1)$$

в то время как энергия, обусловленная поверхностными силами пропорциональна площади капли $s = 4\pi r^2$. Таким образом, относительное влияние силы тяжести тем большее, чем больший объём занимает капля

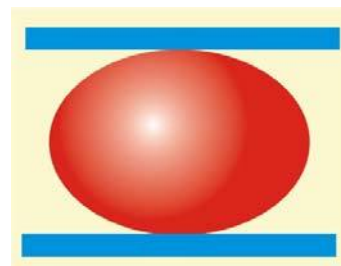
2. В момент отрыва капли от пипетки она принимает форму, при которой вертикальная составляющая силы поверхностного натяжения равна по модулю и противоположна по направлению силе тяжести



$$F_{\sigma} = \frac{1}{2} \frac{\sigma}{r} \cdot 4\pi r^2 = 2\pi r \sigma, \quad (2)$$

$$2\pi r \sigma = mg, \Rightarrow \sigma = \frac{mg}{2\pi r} \cong \frac{1 \cdot 10^{-5} \cdot 10}{6,28 \cdot 2 \cdot 10^{-4}} \cong 0,079 \frac{\text{Н}}{\text{м}}. \quad (3)$$

Пример № 3. Ртутную каплю массой $m = 1 \cdot 10^{-5}$ кг поместили между двумя стеклянными пластинками. Какой вертикальной силой каплю можно расплющить до состояния круглого диска радиусом $r = 5 \cdot 10^{-2}$ м. Полагать, что стекло не смачивается ртутью, т.е. краевой угол равен нулю.



1. При изменении формы капли будем считать её диском радиуса r и высотой h , которая определится из условия

$$m = \rho V, \Rightarrow h = \frac{m}{\rho \pi r^2}. \quad (1)$$

2. Расплющивание сферической капли в диск представляет собой процесс изменения кривизны ограничивающих поверхностей. Прилагая усилие к верхней пластине, совершают работу против сил поверхностного натяжения. Силы поверхностного натяжения создают внутри капли за счёт кривизны поверхностей дополнительное давление

$$p_{\sigma} = 2\sigma/h. \quad (2)$$

3. Сила, которую необходимо приложить к пластинке, равна произведению избыточного давления на площадь соприкосновения ртути и стекла

$$F_{\sigma} = \frac{2\sigma \pi r^2}{h} = \frac{2\sigma \pi r^2}{m} \rho \pi r^2 = \frac{2\sigma \rho \pi^2 r^4}{m} \cong 800 \text{ Н}. \quad (3)$$

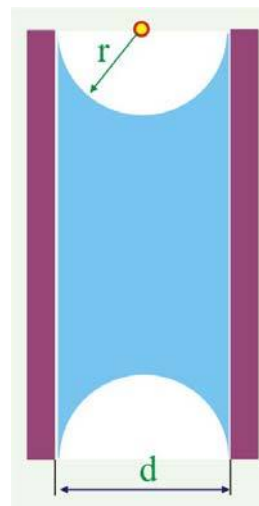
Пример № 4. Капля воды массой $m = 10$ мг помещена между двумя параллельными стеклянными пластинками, расположенными на расстоянии $d = 10^{-6}$ м друг от друга. Какова сила притяжения между пластинками?

1. Как известно из опыта, вода достаточно хорошо смачивает стекло, поэтому при размещении капли между близко расположенными стелами, будет образовываться вогнутый мениск, т.е. силы поверхностного натяжения вызовут уменьшение давления внутри капли, что и вызовет эффект притяжения пластин

$$p_{\sigma} = \frac{2\sigma}{d}. \quad (1)$$

2. Сила, притягивающая пластинки друг к другу, определится в виде произведения разности давлений снаружи и внутри капли на площадь соприкосновения воды со стеклом

$$F = p_{\sigma} s = \frac{2\sigma}{d} \frac{m}{\rho d} \cong \frac{2 \cdot 7,3 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-5}}{10^{-12} \cdot 10^3} \cong 1,46 \cdot 10^3 \text{ Н}. \quad (2)$$



Пример № 5. Чему равна теплота образования единицы поверхности жидкой плёнки?

1. Чтобы увеличить поверхность плёнки на бесконечно малую величину ds необходимо произвести работу по преодолению сил поверхностного натяжения

$$\delta A = -\sigma ds. \quad (1)$$

2. Рабата, как известно, входит наряду с изменением внутренней энергии в уравнение первого начала термодинамики

$$\delta Q = dU - \delta A = dU - \sigma ds. \quad (2)$$

3. Элементарное тепло δQ связано с изменением энтропии dS следующим соотношением

$$dS = \frac{\delta Q}{T}, \Rightarrow \delta Q = TdS. \quad (3)$$

4. Перепишем уравнение (2) с учётом уравнения (3)

$$TdS = dU - \sigma ds, \Rightarrow dU = TdS + \sigma ds. \quad (4)$$

5. Свободная энергия термодинамической системы определяется как

$$\Psi = U - TS, \quad (5)$$

откуда

$$d\Psi = -SdT + \sigma ds. \quad (6)$$

6. Выразим из уравнения (6) энтропию

$$S = -\left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_s, \quad (7)$$

и подставим в уравнение (5)

$$\Psi = U + T\left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_s. \quad (8)$$

7. Подставим в последнее уравнение $\Psi = \sigma s$

$$\sigma s = U + T\left[\frac{\partial(\sigma s)}{\partial T}\right]_s. \quad (9)$$

8. Коэффициент поверхностного натяжения не зависит от площади, но зависит от температуры, что даёт основание переписать (9) следующим образом

$$U = \sigma s - Ts\left(\frac{d\sigma}{dT}\right) = s\left(\sigma - T\frac{d\sigma}{dT}\right). \quad (10)$$

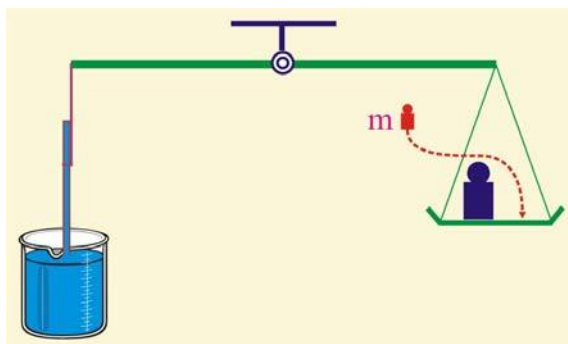
9. Чтобы увеличить площадь плёнки при постоянной температуре, ей нужно сообщить дополнительно количество тепла

$$Q = \Delta U - \sigma s = s\left(\sigma - T\frac{d\sigma}{dT}\right) - \sigma s = -T\frac{d\sigma}{dT} ds. \quad (11)$$

10. Количество тепла, сообщаемое единице поверхности плёнки, таким образом, определится соотношением

$$q = -T\frac{d\sigma}{dT}. \quad (12)$$

Пример № 6. Капиллярная трубка с тонкими стенками подвешена к одному из плеч коромысла рычажных весов. Весы тщательно уравновешены. Когда к трубке снизу поднесли чашку с водой, так что поверхность капилляра только коснулась воды, равновесие нарушилось. Для восстановления равновесия пришлось добавить массу $m = 0,14$ г. Определить радиус капилляра, считая поверхность стекла полностью смачиваемой водой.



1. Поверхностное натяжение приводит к возникновению сил, которые, будучи приложенными, к внешней и внутренней поверхности радиуса r , стремятся перемещать капилляр вниз.

2. Величина результирующей силы поверхностного натяжения определится в виде произведения коэффициента поверхностного натяжения на длину линии действия сил

$$F_{\sigma} = 2(2\pi r\sigma) = 4\pi r\sigma. \quad (1)$$

2. Чтобы компенсировать действие силы F_{σ} к другому плечу коромысла весов должна быть приложена сила mg

$$4\pi r\sigma = mg, \Rightarrow r = \frac{mg}{4\pi\sigma} \cong \frac{1,4 \cdot 10^{-4}}{12,56 \cdot 7,3 \cdot 10^{-2}} \cong 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ м}. \quad (2)$$

Пример № 7. Оцените максимальный размер капель воды, которые могут висеть на потолке предбанника.

1. За счёт высокой влажности в предбаннике вода конденсируется на поверхностях, в частности, на потолке. Капля на потолке может увеличивать свой объём до того момента, когда, обусловленные поверхностным натяжением силы станут меньше силы тяжести.

2. В первом приближении примем, что капля имеет полусферическую форму. В этом случае

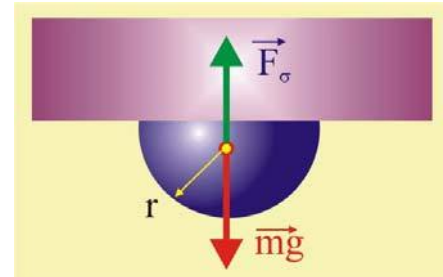
$$F_{\sigma} = \sigma \ell = \sigma 2\pi r. \quad (1)$$

3. Сила тяжести

$$mg = \frac{2}{3} \pi r^3 \rho g. \quad (2)$$

4. Условие отрыва капли

$$\frac{2}{3} \pi r^3 \rho g \geq 2\pi r\sigma, \Rightarrow r \approx \sqrt{\frac{3\sigma}{\rho g}} \cong \sqrt{\frac{3 \cdot 7,3 \cdot 10^{-2}}{10^4}} \cong 4,7 \text{ мм}. \quad (3)$$



Пример № 8. Сколько капель генерируется из $V = 1 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ воды при её истечении из вертикальной стеклянной трубки с внутренним радиусом $r = 0,9 \text{ мм}$. Диаметр капель совпадает с диаметром трубки.

Решение

1. Для того, чтобы определить число капель N необходимо вычислить массу m_1 одной кали.

2. Массу капли целесообразно определить для момента её отрыва от шейки трубки, когда сила тяжести превзойдёт по модулю силу, вызванную поверхностным натяжением

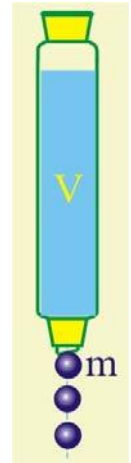
$$m_1 g \geq \sigma 2\pi r, \Rightarrow m_1 = \frac{2\pi r\sigma}{g}. \quad (1)$$

3. Объём одной капли определится как

$$V_1 = \frac{m_1}{\rho} = \frac{2\pi r\sigma}{\rho g}. \quad (2)$$

4. Искомое количество капель в заданном объёме воды

$$N = \frac{\rho g V}{2\pi r\sigma} \cong \frac{10^3 \cdot 10 \cdot 10^{-6}}{6,28 \cdot 0,073 \cdot 9 \cdot 10^{-4}} \cong 24. \quad (3)$$



Пример № 9. Определить массу воды, поднявшейся по капиллярной трубке внутренним радиусом $r = 0,5 \text{ мм}$.

1. Массу в данном случае целесообразно представить через высоту столбика жидкости в капилляре и его радиус

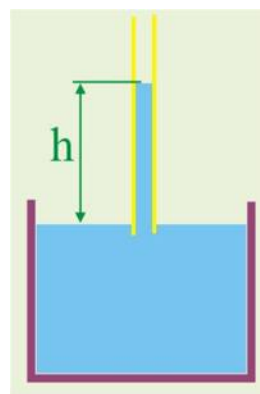
$$m = \rho h s = \rho h \pi r^2. \quad (1)$$

2. Высоту столбика жидкости h определим из условия равновесия между гидростатическим давлением и давлением, вызванным силами поверхностного натяжения

$$\rho h \pi r^2 g = \sigma 2 \pi r, \Rightarrow h = \frac{2\sigma}{\rho g r}. \quad (2)$$

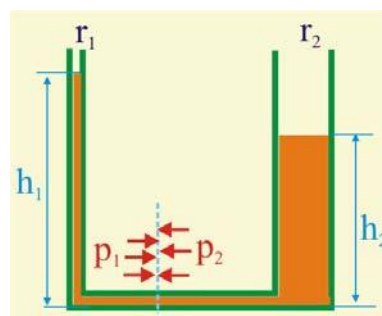
3. Масса воды, заключенной в цилиндрическом объёме высоты h

$$m = 2\pi \frac{\sigma r}{g} \cong 6,28 \cdot \frac{0,073 \cdot 5 \cdot 10^{-4}}{10} \cong 2,29 \cdot 10^{-5} \text{ кг}. \quad (3)$$



Пример № 10. Найти разность уровней ртути в двух сообщающихся капиллярах радиусами $r_1 = 5 \text{ мм}$ и $r_2 = 3 \text{ мм}$. Краевой угол принять равным $\pi/2$, полное несмачивание.

1. Поскольку жидкость находится в неподвижном состоянии, гидростатические давления p_1 и p_2 одинаковы. Уровень ртути в коленях определяется условием равновесия между гидростатическим давлением и избыточным давлением, обусловленным кривизной поверхности мениска жидкости. Математически оба эти условия можно записать следующим образом



$$\rho g h_1 + \frac{2\sigma}{r_1} = \rho g h_2 + \frac{2\sigma}{r_2}. \quad (1)$$

2. Определим разность уровней ртути в коленях

$$\Delta h = h_1 - h_2 = \frac{2\sigma(r_2 - r_1)}{\rho g r_1 r_2} \cong \frac{2 \cdot 0,465 \cdot 2 \cdot 10^{-3}}{13,55 \cdot 10^3 \cdot 10 \cdot 1,5 \cdot 10^{-5}} \cong 0,9 \text{ мм}. \quad (2)$$

Пример № 11. Сферическую каплю ртути радиусом $r_0 = 2 \text{ мм}$ необходимо разбить на две одинаковые капли. Какую работу при этом придётся совершить?

1. Деление исходной капли радиусом r_0 на две одинаковые радиуса r сопровождается увеличением поверхности на величину Δs . Изменение поверхности ввиду наличия поверхностного натяжения приводит к увеличению поверхностной энергии

$$\Delta E = \sigma \Delta s = A. \quad (1)$$

2. Объём исходной капли, имеющей сферическую форму, определится как

$$V_0 = \frac{4}{3} \pi r_0^3. \quad (2)$$

3. Объём капель после деления

$$V_1 = V_2 = 0,5 V_0 \frac{2}{3} \pi r_0^3 = \frac{4}{3} \pi r^3, \quad (3)$$

откуда $r = \frac{r_0}{\sqrt[3]{2}}.$

4. Запишем далее уравнения для поверхностей капель

$$s_0 = 4\pi r_0^2, \quad 2s = 2 \cdot 4\pi r^2 = \frac{8\pi}{\sqrt[3]{4}} r^2. \quad (4)$$

5. Увеличение поверхности, таким образом, составит

$$\Delta s = 2s - s_0 = 4\pi r_0^2 = 4\pi r_0^2 \left(\frac{2}{\sqrt[3]{4}} - 1 \right). \quad (5)$$

6. Необходимая для деления работа

$$A = 4\pi r_0^2 \left(\frac{2}{\sqrt[3]{4}} - 1 \right) \cdot \sigma \cong 4 \cdot 3,14 \cdot 4 \cdot 10^{-6} \cong 6,5 \cdot 10^{-6} \text{ Дж}. \quad (6)$$

Пример № 12. Воздушная полость сферической формы радиусом $r_0 = 1$ мкм находится на удалении $h = 1$ м от поверхности воды. В жидкости возбуждены ультразвуковые колебания, под действием которых радиус полости изменяется по закону $r(t) = r_0 + 5 \cdot 10^{-7} \sin \omega t$. Вычислить максимальное и минимальное значение давления внутри полости, пренебрегая диффузионными эффектами.

1. Воздушная полость будет находиться в равновесии в том случае, когда давление газа в полости будет равно внешнему давлению, т.е.

$$p = \rho gh + p_0 + \frac{2\sigma}{r}, \quad (1)$$

где p_0 – атмосферное давление.

2. При воздействии акустических колебаний радиус полости будет меняться по синусоидальному закону. Условие равновесия (1) в этом случае можно переписать следующим образом

$$p = \frac{2\sigma}{r_0 + A \sin \omega t} + \rho gh + p_0. \quad (2)$$

3. Минимальным давление в полости будет иметь место при максимальном радиусе, максимальное – наоборот, когда под действием ультразвуковых колебаний полость будет максимально сжата

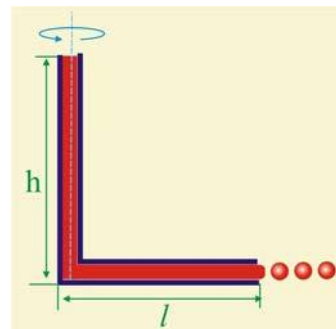
$$p_{\min} - \text{при } \sin \omega t = 1, \quad p_{\max} - \text{при } \sin \omega t = -1. \quad (3)$$

4. Уравнение (2) с учётом условий (3) переписываются следующим образом

$$p_{\min} = \frac{2\sigma}{r_0 + A} + \rho gh + p_0 \cong \frac{0,073}{1 \cdot 10^{-6} + 5 \cdot 10^{-7}} + 10^3 \cdot 10 \cdot 1 + 10^5 \cong 0,16 \text{ МПа}.$$

$$p_{\max} = \frac{2\sigma}{r_0 - A} + \rho gh + p_0 \cong \frac{0,073}{1 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-7}} + 10^3 \cdot 10 \cdot 1 + 10^5 \cong 0,26 \text{ МПа}.$$

Пример № 13. Для получения очень мелких дробин используется изогнутый под прямым углом капилляр с длиной горизонтального участка l и внутренним диаметром $r = 0,1$ мм заполненный расплавленным свинцом с коэффициентом поверхностного натяжения $\sigma = 0,442$ Н/м и плотностью $\rho = 11,3 \cdot 10^3$ кг/м³. При какой минимальной частоте вращения сферические капли свинца станут вылетать из капилляра, если $h = 0,1$ м, $l = 0,2$ м?



1. При вращении капилляра мениск в горизонтальной части выпуклый, а в вертикальной части – вогнутый. Движение жидкости в горизонтальной части капилляра будет ускоренным

$$a_n = \frac{v^2}{R} = \frac{\omega^2 l^2}{l} = \omega^2 l. \quad (1)$$

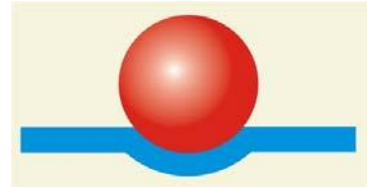
2. Отрыв капель свинца начнётся в момент, когда сумма динамического и статического давлений превзойдёт давление, обусловленное поверхностными эффектами

$$\frac{\rho v^2}{2} + \rho gh \geq \frac{4\sigma}{r}, \quad \frac{\rho \omega^2 l^2}{2} = \frac{4\sigma}{r} - \rho gh. \quad (2)$$

3. Выразим из уравнения (2) угловую скорость ω

$$\omega \geq \sqrt{\frac{(8\sigma/r) - 2\rho gh}{\rho l^2}} \cong 5,3 \frac{\text{рад}}{\text{с}}. \quad (3)$$

Пример № 14. Какой радиус должен иметь бериллиевый шарик, натёртый воском, чтобы он «держался» на поверхности воды? Плотность бериллия $\rho_1 = 1,84 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.



1. Поверхность, натёртую воском можно считать не смачиваемой водой. На шарик, опущенный на поверхность воды, будут действовать три силы: сила тяжести, сила Архимеда и сила, вызванная поверхностным натяжением. Условие «плавания» шарика будет определяться условием равновесия перечисленных сил.

2. Составим уравнение равновесия сил

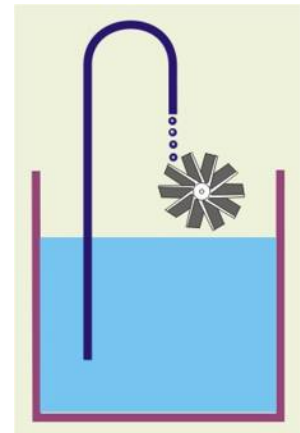
$$\frac{4}{3} \pi r^3 \rho_1 g - \frac{2}{3} \pi r^3 \rho_2 g = 2\pi r \sigma, \quad (1)$$

где $\rho_2 = 10^3 \text{ кг/м}^3$ плотность воды, $\sigma = 0,073 \text{ Н/м}$ коэффициент поверхностного натяжения

3. Выразим из уравнения (1) радиус шарика

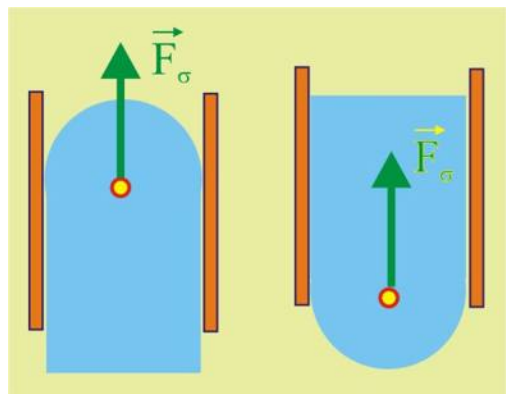
$$r = \sqrt{\frac{3\sigma}{g(2\rho_1 - \rho_2)}} \cong \sqrt{\frac{3 \cdot 0,073}{10(2 \cdot 1840 - 1000)}} \cong 2,86 \text{ мм}. \quad (2)$$

Пример № 15. В одном из многочисленных проектов *Perpetuum mobile* предлагалось использовать конструкцию, состоящую из сосуда с водой, капиллярной изогнутой трубки и лёгкой турбинки. По мнению авторов за счёт капиллярного эффекта жидкость должна подниматься по капилляру, капать с его конца на лопасти, совершая полезную работу. В чём заключается несостоятельность конструкции?



1. Чтобы жидкость поднималась по капилляру, она не должна смачивать его внутреннюю поверхность. В этом случае образуется выпуклый мениск, возникает сила F_σ , обусловленная поверхностным натяжением. Именно как следствие действия этой силы, жидкость поднимается вверх по капилляру.

2. При истечении из капилляра тоже образуется мениск, но сила поверхностного натяжения стремится втянуть образовавшуюся поверхность внутрь капилляра, т.е. капать вода не будет и колёсико останется в покое. Авторы этого проекта пытались внутренние силы системы преобразовать во внешние, которые могут изменять механическое состояние системы.



8. Кипение жидкостей

8.1. Вводные замечания

Развитие современных технологий и их научных основ сопряжено с использованием теоретических и экспериментальных данных о процессах кипения жидкостей. Особенно это относится к силовым установкам транспортных средств, морских, воздушных, космических и объектам атомной энергетики.

Переход веществ из жидкого или твёрдого состояния в газообразное состояние, именуемый парообразованием, возможен с разной степени интенсивности практически при любых внешних условиях. Вследствие теплового движения молекул, они могут покидать границы жидкости или твёрдого тела при любых температурах, однако при высоких температурах скорости молекулярного движения соответственно выше, что увеличивает количество молекул, способных перемещаться за пределы поверхностных слоёв. Парообразование со свободной поверхности жидкости называется испарением, испарение с поверхности твёрдого тела называется сублимацией или возгонкой.

Для перехода молекул из жидкого состояния в парообразное они должны преодолеть силы межмолекулярного сцепления и внешнее давление. Это становится возможным при определённой величине кинетической энергии молекул в фазе их поступательного движения. Результатом испарения является охлаждение жидкости, потому что каждая молекула, покидающая объём уносит с собой часть кинетической энергии. Таким образом, для организации процесса испарения при фиксированной температуре к жидкости должно подводиться тепло от внешнего источника.

Количественно процесс парообразования характеризуется физической величиной, называемой удельной теплотой парообразования L , показывающей какое количество тепла при постоянной температуре необходимо подвести, чтобы обратить в пар 1 кг жидкости. Для превращения в пар жидкости массой m , таким образом, требуется следующее количество тепла δQ

$$\delta Q = Lm, \quad (8.1)$$

где L – удельная теплота парообразования, m – масса жидкости. При понижении температуры пара он способен превращаться в жидкость, такой процесс называется конденсацией. Процесс конденсации начинается при температурах, ниже некоторой критической, характерной для данного вещества. Каждое вещество характеризуется температурой, при которой не обнаруживается различий между жидкой и паровой фазами. Такие температуры называются критическими.

При конденсации пара выделяется количество теплоты, которое было затрачено на испарение конденсированного вещества

$$\delta Q = -Lm, \quad (8.2)$$

где L – удельная теплота конденсации. Примерами природного проявления конденсации могут служить дождь, снег, иней и роса.

Кипение представляет собой процесс испарения, при котором образование пара протекает не только на поверхности жидкости, но и во всём её объёме. Кипение характеризуется образованием и схлопыванием в жидкости парогазовых полостей. Несмотря на продолжительный срок пристального внимания к вопросам кипения учёных и инженеров, физические особенности этого распространённого процесса изучены не до конца. Многие аспекты кипения до настоящего времени не находят удовлетворительного теоретического объяснения.

Процесс кипения сопровождается целым рядом характерных термодинамических эффектов основными, из которых являются следующие [18]:

- Режим кипения характеризуется более интенсивным теплообменом между жидкостью и нагретой твёрдой поверхностью. Этот охлаждающий эффект используется в высокотемпературных и холодильных технологиях – паросиловых аппаратах, кипящих ядерных реакторах, холодильных машинах и т.п.;
- Температурный режим возникновения конкурентной фазы в жидкости зависит от величины внешнего давления. Это даёт возможность при высоких давлениях получать перегретый пар, энергетические возможности которого выше, чем в условиях нормального атмосферного давления;
- Кипение в начальных стадиях, в отличие от прочих фазовых переходов, характеризуется относительно высокой степенью гомогенности и однородностью физических свойств, чему способствует постоянная эвакуация парогазовых полостей из жидкости под действием силы Архимеда, полости попросту всплывают на поверхность, по пути интенсивно перемешивая жидкость;
- При кипении жидких смесей в виде растворов с различными величинами давления насыщенных паров парогазовые полости содержат преимущественное количество паров более летучего вещества, что широко используется в химической технологии при фракционировании и перегонке.
- Вскипание жидкости сопровождается излучением интенсивных акустических волн в достаточно широком частотном диапазоне, что инициирует интенсификацию химических реакций. Есть мнение, что бактерицидное воздействие кипения обусловлено не столько высокой температурой, сколько разрушительным воздействием волн ультразвукового диапазона на живые клетки бактерий.

8.2. Термодинамика фазовых переходов

Как было показано ранее, устойчивое равновесие термодинамической системы должно характеризоваться максимальным значением энтропии, т.е. удовлетворять соотношениям

$$\begin{cases} dS = 0; \\ d^2S < 0. \end{cases} \quad (8.3)$$

Первое уравнение системы (1) предполагает одинаковые значения давлений и температур во всём исследуемом объёме, другими словами, каждому равновесному состоянию соответствуют вполне определённые значения давления и температуры. Вместе с тем, поскольку функция энтропии неоднозначна, то не каждому значению p и T соответствует равновесное состояние. В зависимости от внешних условий меняется характер сил взаимодействия между молекулами, что обеспечивает варьирование свойств вещества, в частности, переходы в новое фазовое состояние. Каждая фаза вещества, таким образом, описывается своим уравнением состояния $V = f(p, T)$. Каждое фазовое состояние характеризуется для данного объёма определёнными значениями зависимых величин: внутренней энергии U , энтропии S , химического потенциала μ и т.д. Для любого вещества на плоскости (p, T) можно выделить области в которых каждая из возможных фаз является устойчивой (рис. 6.4). Вдоль кривых, ограничивающих устойчивость данной фазы, выполняется условие

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = 0. \quad (8.4)$$

Различные фазовые области на плоскости (p, T) перекрывают друг друга, поэтому при некоторых режимах возможно одновременное существование нескольких термодинамически устойчивых фаз. Степень устойчивости фаз может быть различной. Это обстоятельство удобно показать посредством наблюдения за поведением химического потенциала, понятие которого связано с термодинамическим потенциалом.

Остановимся на физической сути термодинамического потенциала. Начнём с классической механики, где понятие потенциала было введено для количественной характеристики энергетической возможности физических полей (электростатического, магнитного и гравитационного) и полей скорости в движущихся сплошных средах

Напомним, что первое начало термодинамики для квазистатического процесса первое начало термодинамики можно записать следующим образом

$$dU = TdS - pdV. \quad (8.5)$$

Используя понятие энтальпии H (уравнение 5.74), уравнению (8.5) можно придать следующий вид

$$dH = TdS + pdV. \quad (8.6)$$

Гельмгольц в своё время ввёл ещё одну функцию состояния – свободную энергию термодинамической системы Ψ

$$\Psi = U - TS, \quad (8.7)$$

которая, в свою очередь, связана с термодинамическим потенциалом Φ , введённым Гиббсом

$$\Phi = \Psi + pV = U - TdS + pV. \quad (8.8)$$

Внутренняя энергия, энтальпия, свободная энергия и термодинамический потенциал, являясь параметрами состояния, связаны следующими каноническими уравнениями состояния вещества [10]

$$\begin{cases} U = f_1(S, V); \\ H = f_1(S, p); \\ \Psi = f_3(T, V); \\ \Phi = f_4(T, p). \end{cases} \quad (8.9)$$

Уравнение (8.5) записано для системы с неизменным количеством частиц N , в случае изменения числа частиц в процессе наблюдения уравнение первого начала необходимо переписать в виде

$$dU = TdS - pdV + \mu^* dN, \quad (8.10)$$

где μ^* – химический потенциал, определяемый уравнением

$$\mu^* = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N} \right)_{T,p}. \quad (8.11)$$

Другими словами, химический потенциал представляет собой термодинамический потенциал, приходящийся на одну структурную единицу термодинамической системы. Используя понятие химического потенциала удобно вопрос об устойчивости различных фаз вещества представить геометрически в виде пересечения соответствующих поверхностей. Построим систему координат $\{p, T, \mu\}$. В таком трёхмерном пространстве каждое вещество характеризуется несколькими поверхностями $\mu^* = f(p, T)$, каждая из которых имеет физический смысл в области устойчивости соответствующей фазы (рис. 8.1).

Условие устойчивости двух конкурентных фаз I и II будет иметь место при условии

$$\mu_1^*(p, T) = \mu_2^*(p, T). \quad (8.12)$$

Кривая линия АВ, таким образом, разделяет условия существования двух конкурирующих фаз. Жидкость при таких параметрах существует в метастабильном состоянии. Метастабильное состояние нельзя рассматривать как вполне устойчивое, потому что наличие гетерогенных флуктуаций может привести систему к состоянию, в котором значение химического потенциала минимально. Линия АВ называется линией сосуществования фаз. Если параметры системы изменять таким образом, что будет реализована кривая MN, то на отрезке МК будет преобладать одна из возможных фаз, а на отрезке KN – другая. Точка К соответствует равновероятной возможности существования конкурентных фаз. Применительно к кипению, точка К соответствует возникновению в жидкой фазе конкурентной паровой фазы, что в технике характеризуется температурой кипения, хотя такая характеристика не вполне адекватна сложности протекающих при этом процессов.

Дело в том, что особенности возникновения конкурентной фазы зависят от того, в какой жидкой среде это происходит – гомогенной или гетерогенной. Применительно к жидкости термодинамическая система может рассматриваться как гомогенная в редких случаях. Жидкость, как правило, контактирует с веществами в газообразном и твёрдом состоянии. К примеру, если воду поместить в закрытый сосуд, так, что часть объёма будет занята воздухом (рис. 8.2), то некоторая часть молекул жидкости вследствие испарения будет находиться в воздухе, некоторое их количество будет снова возвращаться в жидкость, т.е. наступит динамическое равновесие между процессами испарения и конденсации. Кроме того, находящиеся над свободной поверхностью молекулы воздуха будут проникать в воду, образуя

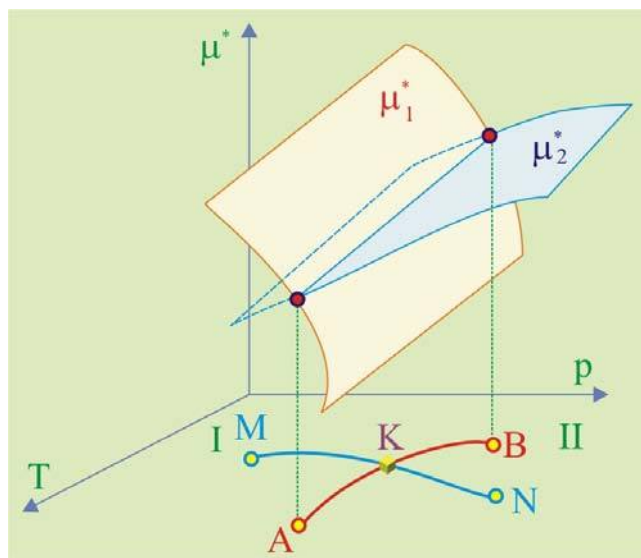


Рис. 8.1. Поверхности химических потенциалов

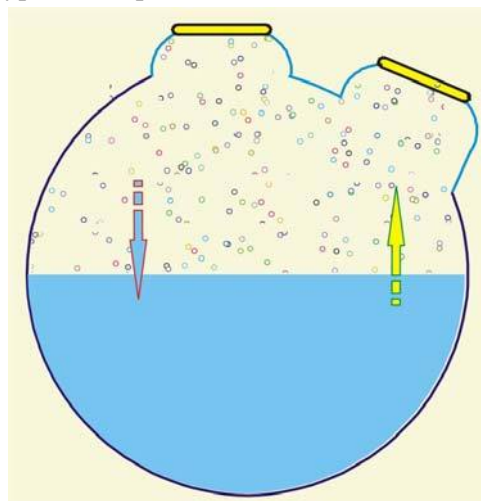


Рис. 8.2. Жидкость в закрытом сосуде

раствор с молекулами воды. Таким образом, жидкость, в данном случае воду можно только условно считать гомогенной системой. Условия гомогенности будут естественным образом изменяться в зависимости от внешних условий, в частности при изменениях давления и температуры (рис.8.1) система может перейти из гомогенного состояния в гетерогенное.

Предположим, что в рассматриваемом сосуде с водой химический потенциал жидкости $\mu_L^*(p, T)$ меньше химического потенциала пара $\mu_s^*(p, T)$, причём внешние параметры таковы, что объёмные фазовые превращения отсутствуют. Наступление динамического равновесия произойдёт в тот момент, когда химический потенциал пара сравняется с химическим потенциалом воды. Газообразная фаза над поверхностью жидкости состоит из молекул пара и молекул воздуха, поэтому химический потенциал такого симбиоза меньше, чем химический потенциал каждой компоненты

$$\mu_i^{**}(p, T) = \mu_i^*(p, T) + RT \ln n_i, \quad (8.13)$$

где $\mu_i^{**}(p, T)$ – химический потенциал некоторой i – «чистой» компоненты смеси, n_i – концентрация компоненты. Вследствие испарения, до наступления динамического равновесия, концентрация пара над поверхностью будет увеличиваться до уравнивания химических потенциалов. Наступление динамического равновесия будет характеризоваться некоторым значением парциального давления пара, которое называется упругостью насыщенного пара p_s . Величина давления насыщенного пара, являясь индивидуальной характеристикой вещества, зависит от температуры. На рис. 8.3. приведены зависимости давления насыщенных паров от температуры для воды, дизельного топлива и флотского мазута.

Механические условия равновесия в двухфазной системе определяются условием равенства давлений на границе фаз

$$p_s + p_g = p_L, \quad (8.14)$$

где p_s – давление насыщенного пара, p_g – давление газа, p_L – давление в жидкой фазе. Для возникновения процесса вскипания жидкости (образование конкурентной фазы в виде полостей, заполненных парами жидкости и газами) необходимо чтобы давление насыщенных паров стало равным давлению в жидкости, которое часто равно внешнему давлению

$$p_L = p_0 + \rho_L g h, \quad (8.15)$$

где p_0 – атмосферное давление, ρ_L – плотность жидкости, g – ускорение свободного падения, h – высота столба жидкости.

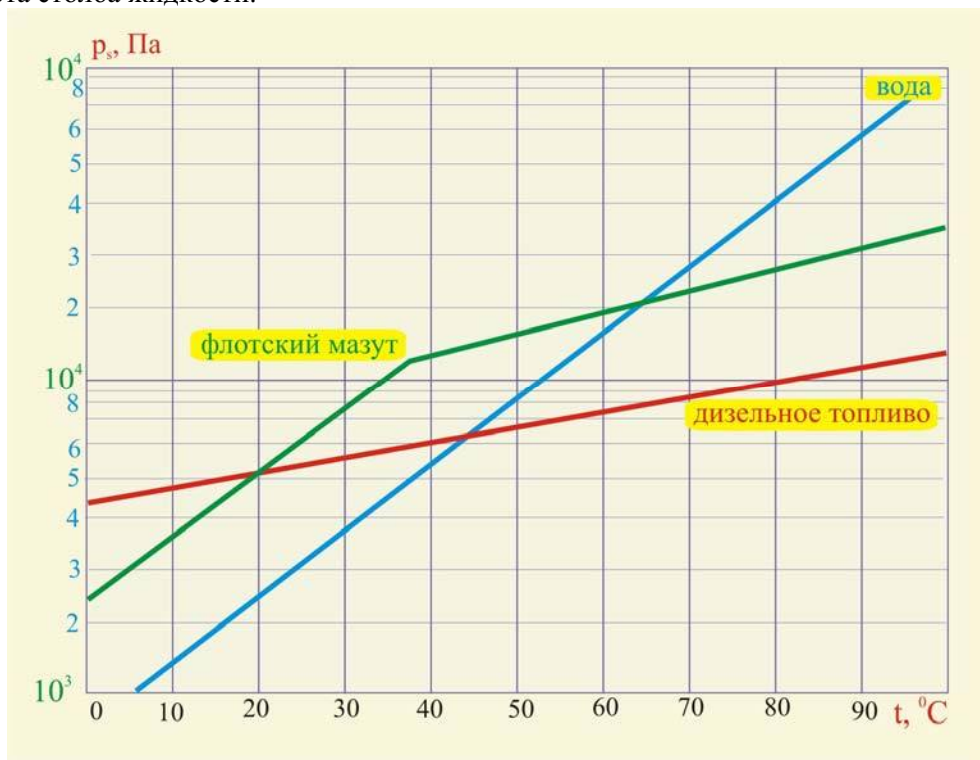


Рис. 8.3. Зависимость давления насыщенных паров от температуры

Как видно из данных рис. 8.3 давление насыщенных паров имеет ярко выраженную зависимость от температуры, в этой связи, температура T_s при которой следует ожидать начало кипения, будет определяться, прежде всего, величиной внешнего давления. Условие возникновения в жидкости конкурентной паровой фазы, таким образом, можно записать следующим образом

$$p_s(T_s) = p_L. \quad (8.16)$$

Условие (8.16) является необходимым, но не вполне достаточным. Дело в том, что при рассмотрении явлений фазового перехода особое значение имеют скорости протекания процессов. Так, например, если рассматривать закрытый сосуд (рис.8.2) изолированный от внешней среды, то при достаточно медленном нагревании кипение жидкости в нём не возникнет. Жидкость станет медленно испаряться с поверхности, превращаясь пар, который, в конце концов, займёт весь объём сосуда. Процесс будет протекать без образования конкурентной фазы внутри жидкости.

Следует отметить, что величина T_s помимо внешних условий, определяется физическим состоянием жидкости. Дело в том, что реальные жидкости не гомогенны, в объёме жидкости содержатся ядра конкурентной фазы в виде твёрдых взвешенных частиц и микроскопических газовых включений, которые являются центрами парообразования при нагревании жидкости. В частности, температура вскипания воды $T_s \cong 373$ К по недоразумению в прошлые времена была предложена в качестве физической константы, завидное постоянство этой величины ввело учёных в заблуждение. Как потом оказалось, в воде растворено достаточно большое количество воздуха, который существует ко всему прочему в свободном состоянии, в виде мельчайших полостей, которых по здравому смыслу, там быть не должно. Более крупные полости должны всплывать на поверхность. Силу Архимеда никто не отменял. Мелкие воздушные пузырьки должны растворяться вследствие диффузии молекул газа из полости в жидкость. Однако, оказалось, что даже в специально подготовленных, тщательнейшим образом отфильтрованных образцах воды, подвергнутых длительному обжатию значительными внешними давлениями, ядра конкурентной фазы сохраняются. Постоянство температуры вскипания воды демонстрирует её свойство быть во всех мыслимых внешних обстоятельствах гетерогенной, содержать в достаточно больших количествах долго существующие ядра конкурентной паровой фазы.

8.3. Температура и теплота кипения

В таблице 8.1 приведены экспериментальные данные температур кипения и удельной теплоты парообразования некоторых веществ при внешнем давлении $p_0 = 1 \cdot 10^5$ ПА [18]

Таблица 8.1

Вещество	$T_s, ^\circ\text{C}$	$L, \text{кДж/кг}$	Вещество	$T_s, ^\circ\text{C}$	$L, \text{кДж/кг}$
Ацетон	56,2	524	Ртуть	356,7	285
Бензол	80,2	396	Спирт этиловый	78,3	846
Вода	100	2260	Спирт пропиловый	96	683
Глицерин	290	825	Эфир этиловый	34,6	351
Железо	3050	6300	Спирт метиловый	64,7	1110
Натрий	883	285			

Как видно из приведенных данных, температура кипения веществ имеет достаточно широкий диапазон даже для химически однородных веществ. Исследователями установлены некоторые закономерности. Так, например, в гомологических рядах нормальных спиртов, кетонов, эфиров, кислот при каждой замене атома Н на группу CH_3 температура кипения увеличивается на 20°C , у альдегидов – на $26 - 27^\circ\text{C}$. Для неассоциированных жидкостей была установлена следующая закономерность

$$\mu \frac{2\sigma}{\rho_L g} = \xi T_s, \quad (8.17)$$

где μ – молярная масса жидкости, σ – коэффициент поверхностного натяжения на границе раздела жидкость – газ, ρ_L – плотность жидкости, g – ускорение свободного падения, ξ – постоянный коэффициент,

Теплотой кипения или теплотой парообразования называется физическая величина определяющая количество поглощаемой энергии при преобразовании жидкости в пар. В инженерных и научных расчётах принято использовать удельную величину теплоты парообразования L или молярную удельную теплоту парообразования μL . Тепло, которое поглощается при парообразовании, происходит по изотермической схеме, т.е. без изменения температуры, по этому случаю удельную теплоту парообразования называют иногда скрытой удельной теплотой кипения, которую можно представить в виде суммы

$$L = L_e + L_i, \quad (8.18)$$

где L_i – тепловая энергия, затрачиваемая на преодоление межмолекулярного взаимодействия, т.е. для отрыва молекул, L_e – внешняя теплота парообразования, т.е. теплота, расходуемая на изобарное расширение единицы массы вещества от удельного объёма жидкости v_L до удельного объёма пара v_s

$$L_e = \int_{v_s}^{v_L} p dv. \quad (8.19)$$

Внешнюю теплоту парообразования можно выразить из условия равенства давления насыщенных паров жидкости и внешнего давления

$$L_e = p_s(v_s - v_L). \quad (8.20)$$

Внутреннюю удельную теплоту парообразования можно вывести из уравнения Ван-дер-Ваальса, если принять, что жидкость подчиняется этому уравнению

$$L_i = a \left(\frac{1}{v_L} - \frac{1}{v_s} \right), \quad (8.21)$$

На основании экспериментальных данных было получено несколько эмпирических уравнений для определения внутренней удельной теплоты парообразования, наиболее удачным из которых является соотношение Диттеричи – Штайнгауза [18]

$$L_i = 1,75RT \ln \frac{v_s}{v_L}. \quad (8.22)$$

Самым значимым соотношением, связывающим теплоту кипения L с другими параметрами жидкости, определяющими её состояние, является дифференциальное уравнение Клапейрона – Менделеева

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(v_s - v_L)}. \quad (8.23)$$

Не кипящую жидкость можно охарактеризовать неравенством

$$p_s < p_L, \quad (8.24)$$

процесс кипения начнётся при условии

$$p_s(T) = p_L. \quad (8.25)$$

Как видно из неравенства (8.24), превратить его в равенство (8.25) можно двумя способами, либо повышая температуру, либо понижая давление. Из практических соображений довести жидкость до кипения гораздо проще, поднимая её температуру, чем каждый из нас пользуется по нескольким раз на дню в процессе приготовления чая или кофе, впрочем, супа и борща тоже. Нагреватель, как правило, располагается в нижней части ёмкости с жидкостью, при этом температура слоёв жидкости, соприкасающихся с нагревателем T_1 будет отличаться от температуры на свободной поверхности T_0 . При незначительных перепадах температуры

$$\Delta T^* = T_1 - T_0, \quad (8.26)$$

её выравнивание будет протекать исключительно посредством теплопроводности. Стационарное распределение температуры в жидкости при этом должно удовлетворять уравнению Лапласа

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = 0. \quad (8.27)$$

Применительно к стратификации температуры вдоль вертикальной оси z уравнение Лапласа примет упрощённый вид

$$\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = 0. \quad (8.28)$$

Уравнение (8.28) показывает, что температура жидкости от нагревателя до поверхности изменяется по линейному закону. Максимальная температура наблюдается у поверхности нагревателя (рис. 84, слева), а минимальная на свободной поверхности.

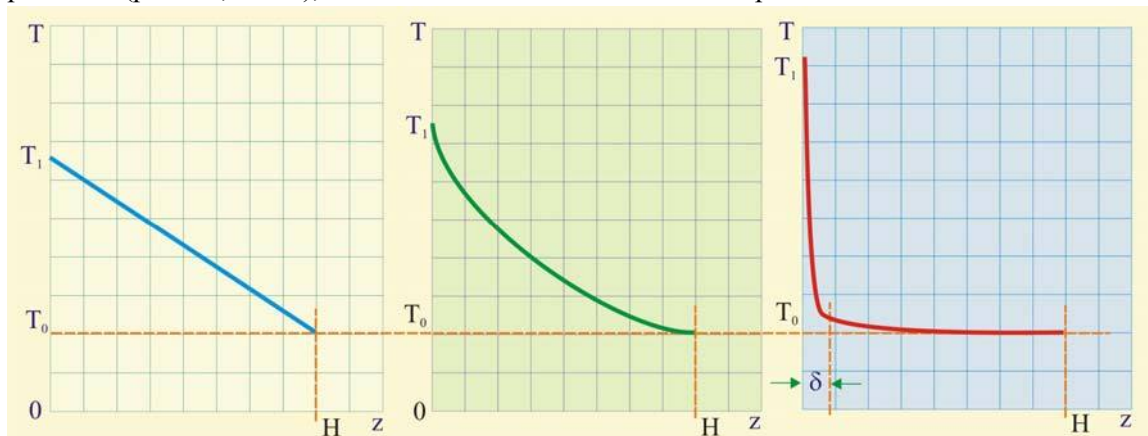


Рис. 8.4. Зависимость температуры жидкости от вертикальной координаты

Градиент температуры по направлению вертикальной оси z при этом определяется как

$$\text{grad}T = \frac{T_H - T_0}{H}, \quad (8.29)$$

где H – высота столба жидкости над нагревателем. При определённой степени нагрева нижних слоёв (увеличение значения градиента температуры), наряду с теплопроводностью начинает проявляться механизм свободного конвекционного теплообмена, распространение тепла в жидкости происходит более интенсивно (рис. 8.4, средний график). Динамика распространения тепла определяется уравнением конвективного теплообмена

$$v_L \frac{dT}{dz} = \frac{k_L}{\rho_L c_L} \frac{d^2T}{dz^2}, \quad (8.30)$$

где v_L – удельный объём жидкости, k_L – коэффициент теплопроводности жидкости, ρ_L – плотность жидкости, c_L – удельная теплоёмкость жидкости.

Включение механизма конвекционного теплообмена сопровождается увеличением теплоотдачи от нагревателя к жидкости, что приводит к возрастанию теплового потока по толщине нагревателя

$$q_H = -k \text{grad}T. \quad (8.31)$$

При увеличении температуры несколько выше величины T_S в пограничном с нагревателем слое толщиной δ (рис. 8.4, правый график) начинается процесс образования конкурентной фазы в виде паровых пузырьков. Следует отметить, что строгой теории теплообмена в режиме кипения жидкости не существует, в основном имеющиеся сведения получены в ходе многочисленных экспериментов. На рис. 8.5 приведены экспериментальные данные о распределении температуры в столбе жидкости со свободной поверхностью, расположенной над плоским нагревателем. Данные заимствованы из монографии Е.И. Несиса [18], которые получены в 1931 г. Гейдрихом, который обнаружил, что вблизи нагревателя имеется тепловой пограничный слой толщиной $\delta \cong 1$ мм, в то время как в основной толще жидкости мало отличается от некоторой температуры T_0 , при которой жидкость ещё не кипит. Вблизи свободной поверхности, отмеченной голубой линией, температура падает практически по линейному закону от величины T_0 до температуры T_S^* , которое мало отличается от температуры кипения T_S . Наличие неподвижного температурного пограничного слоя указывает на передачу тепла в этом тонком слое жидкости только теплопроводностью. Напротив, в слоях, лежащих выше пограничного слоя, вплоть до приповерхностных слоёв малое изменение температуры указывает на присутствие в объёме жидкости конвективного теплообмена. Вблизи свободной поверхности жидкости, контактирующей с атмосферой, обнаружен ещё один слой с мало изменяющейся температурой. Перенос теплоты с этим слоем протекает только за счёт теплопроводности.

Исследователями было обнаружено так же, что в пограничном слое в области нагревателя жидкость, в частности и вода, могут существовать без кипения в перегретом состоянии на $8 - 10$ °С, последнее обстоятельство указывает на малое количество центров парообразования в рассматриваемом слое жидкости. Такой режим существует непродолжительное время, потому что метастабильное состояние неустойчиво и ядра конкурентной фазы могут возникнуть как результат флуктуаций.

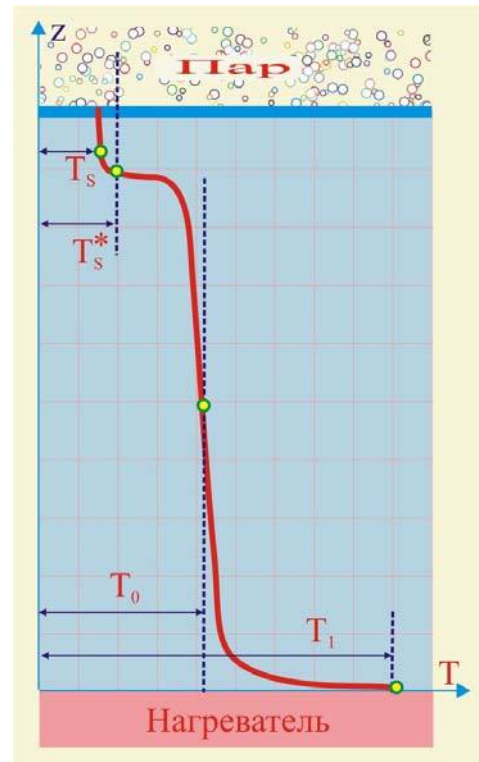


Рис. 8.5. Распределение температуры в кипящей жидкости

8.4. Структурные особенности кипения

Структурные особенности различных стадий кипения и поведение теплового потока от нагревателя экспериментально изучались по следующей методике. Исследовалась зависимость теплового потока q от температурного напора, который определялся как $\Delta T = T_1 - T_s$, где T_1 – температура нагревателя, T_s – температура кипения данной жидкости при нормальном атмосферном давлении. Раскалённый до красного цвета медный брусок помещался в холодный спирт, при этом на поверхности бруска сразу возникало кипение. По мере охлаждения бруска скорость кипения, т.е. количество жидкости, испаряющейся с 1 см^2 свободной поверхности жидкости в течение 1 с, уменьшалась, что сопровождалось уменьшением скорости охлаждения бруска. На рис. 8.6 этот режим соответствует участку кривой ЕС. Когда температура меди достигает величины ΔT_2^* (точка С) скорость кипения спирта

настолько резко возрастает, что происходит выплескивание спирта из кюветы. Такое быстрое изменение в динамике кипения соответствует участку кривой СВ. Взрывное изменение скорости кипения приводит к резкому понижению температуры, за короткое время система попадает в точку В, характеризующуюся максимальным значением теплового потока $q_{\max}$. Затем по мере охлаждения металла скорость кипения начинает снова спадать (участок обсуждаемой кривой ВА).

Смена металла и жидкости, например использование вместо серебра меди, а вместо спирта воды, принципиальную картину зависимости $q = f(\Delta T)$ не меняла. Было обнаружено, скорость спада температуры на участке кривой ВС зависит от чистоты обработки металла. При более гладких поверхностях скорость спада температуры на участке кривой ВС возрастает. Судя по зависимости $q = f(\Delta T)$, можно выделить три характерных стадии кипения. Участок АВ соответствует **пузырьковой форме кипения**, когда паровые полости образуются в отдельных точках поверхности металла, являющихся активными центрами генерации ядер конкурентной фазы. При некоторой температуре ΔT_1^* вся поверхность металлической поверхности покрывается пузырьками, при этом тепловой поток достигает максимального значения $q_{\max}$. При дальнейшем нагревании поверхности до величины ΔT_2^* значение теплового потока резко уменьшается до величины $q_{\min}$, на поверхности металла образуются локальные паровые плёнки, являющиеся следствием коагуляции отдельных полостей. Это, так называемая **переходная область кипения**, характерной особенностью этой формы кипения является отсутствие явных центров парообразования и неустойчивость. При резком уменьшении теплового потока на участке ВС возрастает температура нагревателя. В точке С поверхность нагревателя полностью покрыта паровой плёнкой, которая экранирует основную массу жидкости от поверхности нагревателя. Увеличение теплового напора сопровождается утолщением паровой плёнки, при этом преобладающая роль конвекции прекращается. Далее на участке CDE развивается, так называемая, **плёночная форма кипения**. Вся поверхность нагревателя покрыта паровой плёнкой, при этом на границе пар – жидкость наблюдается интенсивное образование отдельных паровых полостей. Переход от пузырькового кипения к плёночному кипению называется **кризисом теплообмена** при кипении.

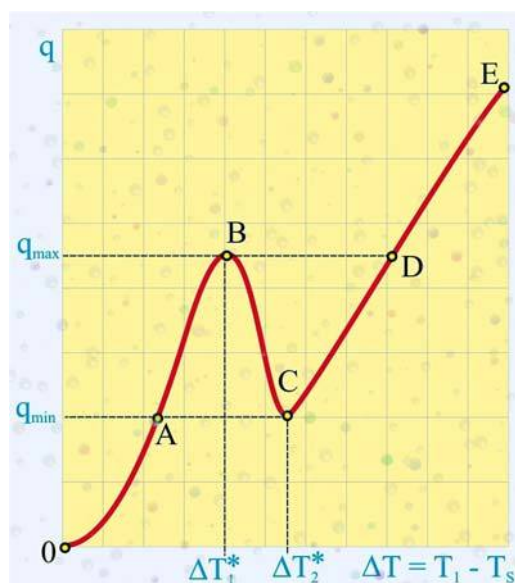


Рис. 8.6. Зависимость теплового потока от температурного напора

8.5. Теплообмен при кипении

Технические применения процесса кипения обусловлены, в основном, интенсивным теплообменом. Рассмотрим некоторые аспекты теплообмена при превращении жидкости в пар, для чего введём в рассмотрение коэффициент теплоотдачи α , который численно определяется в виде отношения теплового потока к тепловому напору

$$\alpha = \frac{q}{T_1 - T_s} = \frac{q}{\Delta T} \left[\frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot ^\circ\text{К}} \right]. \quad (8.32)$$

На рис. 8.7 приведена зависимость коэффициента теплоотдачи от температурного напора, полученная впервые отечественным исследователем Кутателадзе. Участок I соответствует пузырьковой форме кипения и характеризуется высокой скоростью возрастания значения α . На участке II происходит резкий спад значения коэффициента теплоотдачи, который на участке III монотонно незначительно возрастает, это плёночное кипение. Скорость спада кривой $\alpha = f(\Delta T)$ на участке II зависит от чистоты обработки поверхности нагревателя. Чем более гладкая и чистая поверхность, тем скорость спада кривой выше. Естественно предположить, что на этом участке зависимости

$$\frac{d\alpha}{dT} \rightarrow \infty. \quad (8.33)$$

При перегревах $\Delta T \geq 1000^\circ\text{C}$ начинает проявляться радиационный механизм теплоотдачи. Наличие сплошной плёнки на поверхности нагревателя препятствует теплообмену за счёт теплопроводности и конвекции.

Кривая зависимости коэффициента теплоотдачи от величины теплового потока приведена на рис. 8.8. Участок кривой ОА соответствует пузырьковой форме кипения I, АВ – переходному режиму кипения II, ВС – плёночной форме кипения. Форма кривой, как установлено в ходе многочисленных экспериментов, зависит от внешнего давления, температурного напора и коэффициента поверхностного натяжения. Было установлено, что наличие трёх характерных участков кривой обусловлено тремя формами кипения. С помощью теории подобия Кутателадзе получил эмпирическую формулу для величины первого критического значения теплового потока

$$q_{1,\text{cr}} = \text{const} \cdot L \sqrt{g\rho_s} \sqrt[4]{\sigma(\rho_L - \rho_s)}. \quad (8.34)$$

Связь α с тепловым потоком и тепловым напором определяется следующими эмпирическими уравнениями

$$\alpha \cong \text{const} \cdot q^{0.7}, \quad \alpha \cong \text{const}(\Delta T)^m \quad (m = 2 - 3), \quad (8.35)$$

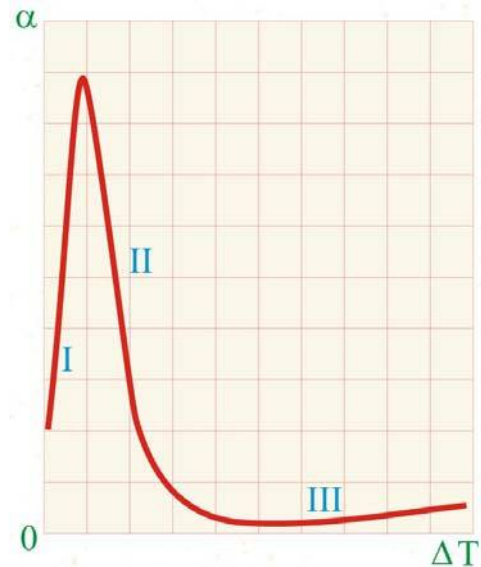


Рис. 8.7. Зависимость коэффициента теплоотдачи от температурного напора

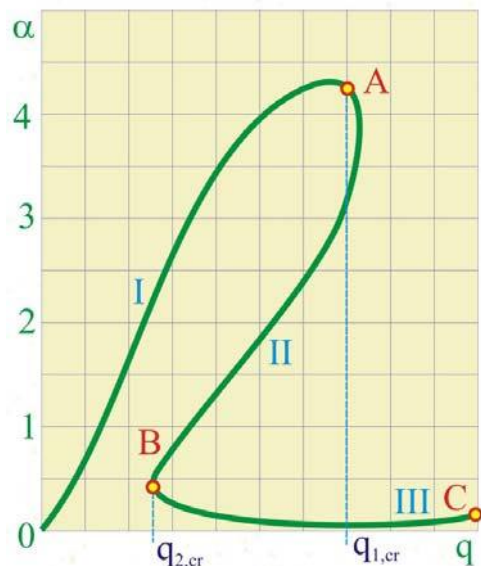


Рис. 8.8. Зависимость коэффициента теплоотдачи от теплового потока

Наибольшее число экспериментальных и теоретических работ выполнено в области физики пузырькового кипения, как наиболее распространённого при практическом использовании явления [19]. В частности, было установлено, что значение коэффициента теплоотдачи при прочих равных условиях уменьшается при длительном кипячении жидкости, что может быть объяснено уменьшением объёмного газосодержания жидкости. В процессе кипения изменяется распределение ядер конкурентной фазы по размерам и концентрация ядер. Жидкость покидают наиболее крупные ядра трансформирующиеся в паровые полости, всплывающие за счёт силы Архимеда на поверхность жидкости. Установлено так же, что α зависит от вязкости

$$\alpha \approx \nu^{-0.3}, \quad (8.36)$$

где ν – кинематический коэффициент вязкости жидкости. Между внешним давлением p_0 и тепловым потоком выявлена следующая зависимость

$$\alpha = \text{const} \cdot p_0^{0.4} q^{0.7}. \quad (8.37)$$

На основании полученных экспериментальных данных были развиты несколько теорий теплообмена при пузырьковом кипении. Так, например, Розенов полагал, что тепло от нагревателя передаётся непосредственно жидкости, а уже от жидкости паровым полостям, при этом динамика теплопередачи определяется характером движения полостей после их отрыва от твёрдой поверхности. Отрывающиеся полости турбулизируют жидкость, вызывая её интенсивное перемешивание. Теплоотдачу от твёрдой поверхности принято характеризовать безразмерным критерием Нуссельта

$$\text{Nu} = \frac{\alpha \ell}{k}, \quad (8.37)$$

где ℓ – характерный размер, k – коэффициент теплопроводности жидкости. Критерий Нуссельта в свою очередь является функцией критериев Рейнольдса и Прандтля

$$\text{Nu} = c(\text{Re})^a (\text{Pr})^b, \quad (8.38)$$

где a, b, c – постоянные величины для данного вида конвективного движения жидкости.

Как исследовало ожидать, большое влияние на процессы теплообмена в кипящей жидкости играет динамика возникновения и роста паровых полостей в зависимости от величины теплового напора. Число активных центров на основании данных Лабунцова Д.А. [19] принято определять уравнением

$$n = \text{const} \cdot \left(\frac{L \rho_s \Delta T}{\sigma T_s} \right). \quad (8.39)$$

Полагая скорость роста паровых полостей происходящей в изобарных условиях, логично предположить, что динамика увеличения объёма будет определяться количеством подводимого тепла

$$L \rho_s \frac{dV}{dt} = \int_s q dS. \quad (8.40)$$

В этом случае зависимость радиуса сферической паровой полости от теплового напора и времени представится следующим образом

$$R = \text{const} \cdot \sqrt{\frac{\Delta T}{\rho_s}} t. \quad (8.41)$$

Полости, растущие на нагреваемой поверхности, создают условия для неподвижности слоя жидкости, прилегающей к нагревателю. Тепловой поток в этом случае можно представить в виде двух составляющих: теплового потока за счёт теплопроводности q_1 и теплового потока q_2 затрачиваемого на испарение жидкости

$$q = q_1 + q_2 = \zeta_1 [\Delta T^3 + \zeta_2 (\Delta T)^2], \quad (8.42)$$

где ζ_1 и ζ_2 – параметры, зависящие от свойств жидкости и состояния поверхности нагревателя.

8.6. Возникновение в жидкости конкурентной фазы

Появление в жидкости конкурентной паровой или газовой фазы возможно при понижении местного давления ниже некоторого критического значения, или при локальном увеличении температуры выше значения температуры кипения в данных условиях. В первом случае фазовый переход первого рода называется кавитацией, а во втором – кипением.

Энциклопедическое определение кавитации (от лат. *cavitas* — пустота), сложившееся в научной и технической литературе подразумевает образование конкурентной парогазовой фазы в локальных объёмах жидкости, подвергнутой воздействию отрицательных давлений (или положительных растяжений).

Кипение представляет собой преобразование жидкости в пар, характеризующийся образованием и ростом в жидкой фазе пузырьков насыщенного пара и газа, внутри которых происходит испарение жидкости. При нагревании жидкости, растворенный в ней газ выделяется на дне и стенках сосуда, переходит в свободное состояние в виде паровоздушных полостей.

У этих двух явлений есть несколько общих свойств, прежде всего, в этой связи следует отметить существенное отличие пороговых значений давлений и температур, предсказываемых теорией от величин, наблюдаемых на практике. Так, например, специально необработанная вода при нормальных условиях ($p_0 \cong 10^5$ Па) вскипает при температуре $T_k \cong 373$ К. Причём эта температура настолько постоянна, что некоторое время полагали её некоторой фундаментальной константой, и даже была введена в практику температурная шкала Цельсия, в которой величина T_k является одной из реперных точек. Заблуждение рассеялось, после того как нагреванию подвергли очищенную и обработанную высоким внешним давлением воду, температура кипения которой была выше декларируемой в качестве константы. Стало ясно, что жидкости не являются, строго говоря, сплошными средами, в них присутствуют неоднородности или ядра (зародыши) конкурентной фазы. Именно эти «дефекты структуры» являлись причиной несоответствия теоретических и многочисленных экспериментальных значений объёмной прочности жидкостей.

Уравнение состояния, предложенное Леннардом, Джонсоном и Девонширом, полученное в рамках молекулярно-кинетической теории, позволило оценить значение объёмной предельной прочности жидкости, т.е. условия при которых жидкость во всём исследуемом объёме претерпевает одновременную трансформацию в парогазовое состояние. В монографии А.Д. Перника [20] приводятся данные вычислений, выполненные М. Корнфельдом (Таблица 8.2)

Таблица 8.2

№	Тип жидкости	Теоретические значения растягивающих напряжений z , Па
1	Ртуть	$24 \cdot 10^8$
2	Вода	$3,25 \cdot 10^8$
3	Бензол	$1,2 \cdot 10^8$
4	Этиловый спирт	$1 \cdot 10^6$
5	Этиловый эфир	$6 \cdot 10^5$

Приведенные выше значения объёмной прочности z существенно превышают экспериментальные значения прочности, потому что они соответствуют предельному случаю фазового перехода всего объёма. Наблюдения за динамикой вскипания жидкости показали, что образование конкурентной паровой чаще всего начинается в локальных местах нагреваемой поверхности.

На рисунке 8.9 приведена схема, демонстрирующая динамические особенности образования и отрыва паровых полостей при перегреве жидкости. Другими словами, некоторые

элементы поверхности являются приоритетными в плане зарождения кипения. В этой связи в 1947 г. Гарвеем была предложена одна из первых моделей, длительно существующих в жидкости, ядер конкурентной фазы, в виде дефекта поверхности или гидрофобной частицы, заполненного нерастворённым газом. Если поверхность твёрдого тела или взвешенной частицы не смачивается жидкостью, то силы поверхностного обеспечат выпуклый в сторону газа мениск (рис.8.10). В этом случае газовая полость теоретически может существовать в жидкости достаточно длительное время, потому что увеличение внешнего давления будет приводить к уменьшению давления газа в полости, если конечно предположить, что диффузия газа из полости в воздух отсутствует. Модель ядра Гарвея применима для реальных жидкостей, не прошедших специальной подготовки, в них в большом количестве могут присутствовать взвешенные частицы, в том числе и не смачиваемые данной жидкостью. Другими словами, в реальных жидкостях всегда присутствуют в изобилии ядра конкурентной фазы, распределение которых по размерам можно считать достаточно стабильным, что подтверждается, например, постоянством температуры кипения воды в нормальных условиях.

Для жидкостей, подвергнутых дистилляции и тщательно отфильтрованных бактерицидными фильтрами с последующим обжатием гидростатическим давлением в несколько сотен атмосфер модель Гарвея является состоятельной в меньшей мере, чем для реальных жидкостей.

Академиком В.И. Ильичёвым [21] при анализе условий возникновения начальных стадий гидродинамической кавитации была разработана вероятностная модель возникновения. Гидродинамическое давление при обтекании тел турбулентным потоком характеризуется наличием случайной составляющей, вызванной, в частности, вихревым движением. Закон распределения случайной составляющей давления в обсуждаемой работе был принят в виде

$$\sigma = \begin{cases} 0; & \text{Re} < \text{Re}_t; \\ k\rho(u - u_t)^2; & \text{Re} > \text{Re}_t \end{cases}, \quad (8.43)$$

где Re – текущее значение критерия Рейнольдса, Re_t – значение критерия Рейнольдса, соответствующее

возникновению турбулентного движения жидкости, k – коэффициент пропорциональности, u – скорость потока, u_t – скорость потока при которой возник турбулентный режим, ρ – плотность жидкости. Частота выбросов давления за пороговое значение кавитационного порога определялась уравнением Райса, полученным для шумоподобного сигнала

$$N = \left\{ -\ddot{\rho}_1(0) \frac{\sigma^2}{\sigma^2 + \sigma_n^2} - \ddot{\rho}_2(0) \frac{\sigma_n^2}{\sigma_n^2 + \sigma^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \cdot \exp \left[-\frac{(p - p_k)^2}{2(\sigma^2 + \sigma_n^2)} \right], \quad (8.44)$$

где $-\ddot{\rho}_1(0)$ и $-\ddot{\rho}_2(0)$ – вторые производные по времени от функции корреляции, другими словами, среднеквадратичные частоты гидродинамического давления и прочности жидкости соответственно. Принимая частоту схода вихрей в кормовой части плохообтекаемых тел равной

$$\sqrt{\overline{f}} = \frac{2\pi \cdot \text{Sh} \cdot u}{d} \approx \frac{2\pi(0,18 \div 0,22)u}{d}, \quad (8.45)$$

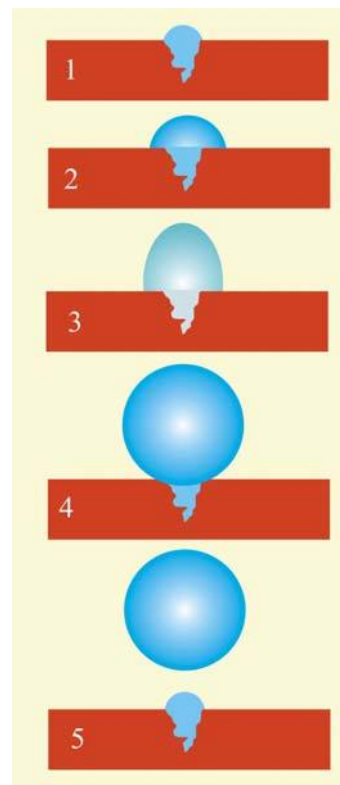


Рис. 8.9. Образование конкурентной фазы на дефекте нагреваемой поверхности



Рис. 8.10. Модель ядра конкурентной фазы Гарвея

где $St_{kr} = (0,18 \div 0,22) \frac{u}{d} \exp \left[-\frac{(\chi - \alpha)^2}{8k^2} \right]$ – значение критерия Струхаля, при котором происхо-

дит кавитационное событие, d – характерный размер обтекаемого тела, α – коэффициент разряжения, определяемый геометрическими характеристиками обтекаемого тела,

$\chi = \frac{2(p_0 - p_{kr})}{\rho(u - u_{kr})^2}$ – кавитационное число можно переписать следующим образом

$$N_{kr} = u^3 \sqrt{n} \cdot \exp \left[-\frac{(\chi - \alpha)^2 \rho^2 u_{\infty}^2}{8\sigma_n^2} \right], \quad (8.46)$$

где n – объёмная концентрация ядер конкурентной фазы. Зависимость критерия Струхаля от кавитационного числа, который в данном случае имеет физический смысл критерия Эйлера, приведена на рисунке 8.11. Точками отмеченные экспериментальные данные. Как видно из приведенных данных при значении $St \cong 0,24$ зависимость $St = f(\chi)$ имеет ярко выраженный максимум, что свидетельствует о возможности появления кавитации при значении кавитационного числа $\chi \cong 2$.

Наряду с гидродинамической обстановкой в исследуемом объёме жидкости на вероятность возникновения конкурентной фазы оказывает влияние и концентрация в рабочей жидкости ядер, а так же их распределение по размерам. Именно концентрация ядер n и распределение их по размерам $n(R)$, по мнению многих авторов, определяет прочность жидкости.

Заметим, что образование конкурентной паровой фазы в жидкостях может протекать по двум принципиально отличным схемам. Если предположить, что в жидкости отсутствуют неоднородности, содержащие парогазовые ядра, то возможно появление конкурентной фазы возможно по гомогенной схеме, т.е. на молекулярном уровне. Как принято считать [20], молекулы жидкости, обладающие повышенной кинетической, по сравнению с остальными, энергией, в соответствии со статистическими закономерностями объединяются в кластеры, а на их месте образуются пустоты, быстро заполняемые вследствие диффузии паром. Этот микрообъём может стать ядром конкурентной паровой фазы. Кинетическая теория жидкого состояния вещества в условиях термодинамического равновесия постулирует наличие микропустот, размеры которых имеют порядок эффективного диаметра молекул, т.е. $\sim 10^{-10}$ м. Такие пустоты сами по себе не могут служить ядрами парообразования ввиду малых размеров, но в случае объединения нескольких пустот в кластер с размерами $\sim 10^{-9}$ м, он начнёт заполняться парами жидкости и превратится в равновесное ядро конкурентной фазы. Такое объединение может происходить, в частности, при температурных флуктуациях. Как показано в ряде работ А.Н. Веселкова, В.Г.Руденко, А.И. Черемисина и С.Ф. Черепанова [22], скорость перемещения пустот в сторону кластера определяется уравнением:

$$\langle v \rangle \cong u_e \pi r_i V_i p = u_e \left(\frac{3}{4} \sqrt{\pi} V_i \right)^{\frac{3}{4}} p, \quad (8.47)$$

где u_e – подвижность пустот, r_i – характерный размер, V_i – объём пустот, p – давление. Радиус равновесного ядра при этом находится как

$$R_{min} \cong \alpha \sqrt{p} \exp \left(\frac{\varepsilon_0 - \beta p}{2k_B T} \right), \quad (8.48)$$

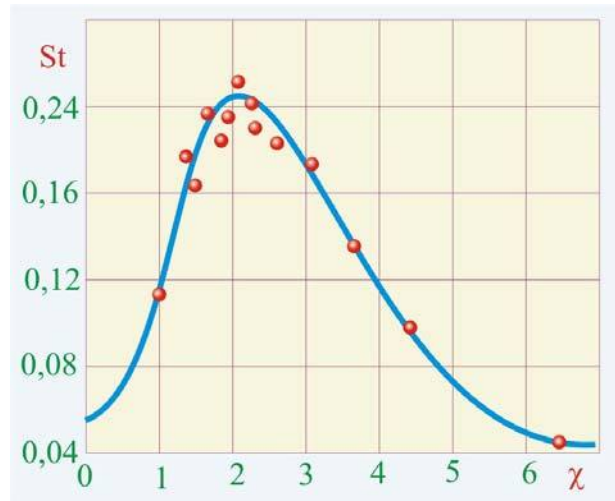


Рис. 8.11. Зависимость критерия Струхаля St от кавитационного числа χ

где ε_0 – средняя энергия отрыва молекул, α и β – постоянные коэффициенты, k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Оценки, проведенные для воды при температуре 20°C , показали, что полости с $R_{\min} \cong 10^{-9}$ м могут возникать в течение времени $\tau \cong 10^{-8}$ с. По мнению О. Двайера [23], в реальных условиях малая вероятность кластерного механизма ядрообразования объясняется относительно большими величинами энергий, необходимых для создания полости и заполнения их молекулами жидкости.

Из опыта очевидно, что даже в специально подготовленных жидкостях всегда имеется целый набор неоднородностей, которые могут стать центрами возникновения парогазовой полости. Существование парового ядра в любой жидкости, в частности и в воде, допускается законами механического и термодинамического равновесия. Условие равновесия ядра с позиций действующих на него сил представляется следующим образом:

$$\pi R_{s(0)}^2 (p_s - p_0) = 2\pi R_{s(0)} \sigma_{s/w}, \Rightarrow p_s - p_0 = \frac{2\sigma_{s/w}}{R_{s(0)}}, \quad (8.49)$$

где $\sigma_{s/w}$ – коэффициент поверхностного натяжения на границе раздела пар – вода, $R_{s(0)}$ – начальный равновесный радиус парового ядра, p_s – давление пара внутри ядра, p_0 – внешнее давление.

В условиях относительно низких давлений или высоких температур давление внутри ядра начинает расти, что сопровождается увеличением объёма и превращением его в паровую полость. С термодинамических позиций возникновение в жидкости парового ядра при постоянной температуре и постоянном давлении должно сопровождаться затратами свободной энергии [23]:

$$\Delta E_s = \sigma_{s/w} 4\pi R_{s(0)}^2 - \frac{4}{3} \pi R_{s(0)}^3 (p_s - p_0). \quad (8.50)$$

Комбинация величин $A_1 = \sigma_{s/w} 4\pi R_{s(0)}^2$ представляет собой работу, затрачиваемую на создание поверхности раздела пар – жидкость, а произведение объёма ядра на разность давлений, т.е. $A_2 = V_{s(0)} \Delta p$, – работу, производимую над окружающей жидкостью. Ядро будет находиться в равновесии при условии

$$\frac{d(\Delta E_s)}{dR_s} = 0, \text{ т.е. } 8\sigma_{s/w} \pi R_{s(0)} - \frac{12}{3} \pi R_{s(0)}^2 (p_s - p_0) = 0. \quad (8.51)$$

После очевидных преобразований уравнение равновесия ядра превращается в уравнение (8.49):

$$p_s - p_0 = \frac{2\sigma_{s/w}}{R_{s(0)}}. \quad (8.52)$$

Величину работы A_2 можно выразить в несколько ином виде, применив к нему уравнение состояния:

$$\frac{4}{3} \pi R_{s(0)}^3 (p_s - p_0) = \frac{m_s}{\mu} RT, \quad (8.53)$$

где R – универсальная газовая постоянная, m_s – масса пара в ядре, μ – молярная масса паров жидкости.

Равновесный радиус ядра без учёта сил поверхностного натяжения представится из уравнения (8.53) следующим образом:

$$R_{s(0)} = \sqrt[3]{\frac{m_s}{\mu} \frac{3RT}{4\pi(p_s - p_0)}}. \quad (8.54)$$

Если в жидкости содержатся газовые ядра, то они могут стать центрами парообразования. Для парового ядра, содержащего внутри и газ, условие равновесия запишется в виде

$$p_s - p_0 = \frac{2\sigma_{g/w}}{R_{g(0)}} - p_g. \quad (8.55)$$

где p_g – парциальное давление газа внутри ядра.

Равновесное давление газа внутри полости можно также определить, применяя уравнение состояния идеального газа:

$$p_g = \frac{3m_g RT}{4\pi\mu_g R_{g(0)}^3}, \quad (8.56)$$

Как видно из уравнения (8.56), увеличение температуры при постоянстве давления газа должно сопровождаться увеличением радиуса ядра. При постоянстве температуры и давления последнее уравнение можно переписать так:

$$p_g = \frac{\Theta}{R_{g(0)}^3}, \quad (8.57)$$

где $\Theta = \frac{3m_g RT}{4\pi\mu_g}$ – постоянная величина для данной массы газа.

Значение критического радиуса можно определить из условия

$$\frac{\partial(p_s - p_0)}{\partial R_{g(0)}} = 0, \Rightarrow R_{g(cr)} = \sqrt{\frac{3}{2} \frac{\Theta}{\sigma_{g/w}}}. \quad (8.58)$$

Совмещая его с соотношением (8.55), получим критическое значение разности давлений:

$$(p_s - p_0)_{cr} = \sqrt{\frac{32\sigma_{g/w}^3}{27\Theta}}. \quad (8.59)$$

Вычислим далее значение постоянной величины $\Theta = \frac{2R_{g(cr)}^2 \sigma_{g/w}}{3}$ и подставим величину Θ в уравнение (8.59)

$$(p_s - p_0)_{cr} = \sqrt{\frac{32\sigma_{g/w}^3 \cdot 3}{27 \cdot 2R_{g(cr)}^2 \sigma_{g/w}}} = \frac{4\sigma_{g/w}}{3R_{g(cr)}}. \quad (8.60)$$

Если уравнение для критического давления переписать в виде

$$p_s(T)_{cr} = p_0 + \frac{4\sigma_{g/w}}{3R_{g(cr)}}, \quad (8.61)$$

то оно совпадёт по физическому смыслу с уравнением, записанным для случая понижения давления в жидкости. Это подтверждает правомерность универсального подхода к анализу условий расширения парогазовых полостей.

Условия механического и термодинамического равновесия ядра необходимо дополнить молекулярно-кинетическим условием. Дело в том, что если в жидкости присутствует конкурентная фаза в виде объёма, заполненного парами, то одновременно протекают два процесса: происходит диффузия молекул жидкости в объём и конденсация молекул на внутренней поверхности ядра. Динамическое равновесие между этими двумя процессами становится возможным, когда давление пара в ядре радиуса $R_{s(0)}$ будет равно давлению насыщенных паров при данной температуре [24], т.е.

$$p(R_{s(0)}) = p_s \exp\left(-\frac{2\sigma_s V_m}{R_{s(0)} k_B T}\right), \quad (8.62)$$

где V_m – объём одной молекулы жидкости.

Для воды эта величина составляет $V_m \cong 1,35 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3$ [12]. Если на одном графике (рис.8.12) изобразить условия механического и молекулярно-термодинамического равновесия, т.е. привести качественные зависимости соответствующих уравнений, то точка пересечения этих функций определит значения критического радиуса и критического давления. Механическое условие равновесия ядра иллюстрируется голубой кривой, молекулярно-кинетическое – зелёной кривой. Разрешим далее уравнение (8.61) относительно критического радиуса

$$R_{s(cr)} = \frac{2\sigma_{s/w}}{p(R_{s(0)}) - p_0} \quad (8.63)$$

и подставим значение $p(R_{s(0)})$ из уравнения (8.62). Таким образом, определится значение радиуса парового ядра $R_{s(cr)}$, которое может терять устойчивость, и начинать неограниченно расти, исходя из условий равновесия действующих сил:

$$R_{s(cr)} = \frac{2\sigma_{s/w}}{p_s \exp\left(-\frac{2\sigma_{s/w} V_m}{R_{s(cr)} k_B T}\right) - p_0} \cdot (8.64)$$

Если выразить значение критического радиуса непосредственно, то

$$R_{s(cr)} = \frac{2\sigma_{s/w} V_i}{k_B T \cdot \ln\left[\frac{p_s}{(p_0 + 2\sigma_{s/w}/R_{s(cr)})}\right]}.$$

Для ядер, которые способны терять устойчивость при незначительных перегревах воды, давлением Лапласа можно пренебречь, что упростит уравнение для критического при данной температуре ядра:

$$R_{s(cr)} \approx \frac{2\sigma_{s/w} V_i}{k_B T \cdot \ln\left(\frac{p_s}{p_0}\right)}. \quad (8.65)$$

Из уравнения (8.65) следует, что ядро может потерять устойчивость либо при понижении давления (механическое условие), либо при повышении температуры (молекулярно-кинетическое условие). На рис. 8.12 заштрихованная область соответствует условиям при которых ядро может расти, превращаясь в паровую полость.

При развитии ядра в сферическую полость будет происходить вытеснение сферического объёма жидкости. В соответствии с методом Микича – Розенау – Гриффита [23] уравнение неразрывности записывается в виде

$$\frac{\partial(r^2 u)}{\partial t} = 0, \quad (8.66)$$

где r – модуль радиус-вектора, берущего начало в центре растущего ядра, u – радиальная скорость жидкости на расстоянии r . Интегрируя выражение (8.66)

$$\int_{R_{s(cr)}}^r \frac{\partial(r^2 u)}{\partial t} = 0, \quad (8.67)$$

получим:

$$u = u_R \left(\frac{R}{r}\right)^2, \quad (8.68)$$

где $u_R \equiv \dot{R}$ – скорость поверхности растущей полости, R – текущее значение радиуса. Запишем уравнение скорости движения стенки полости с учётом значения u_R :

$$u = \frac{dR}{dt} \left(\frac{R}{r}\right)^2. \quad (8.69)$$

Функцию распределения ядер от минимального радиуса $R_0 = R_{min}$ до максимального радиуса $R_0 = R_{max}$ в объёме воды с радиусом r_w примем в виде []:

$$N(R_0) = \frac{3\alpha}{4\pi(R_{max} - R_{min})R_0^2}. \quad (8.70)$$

Статическое равновесие ядра с радиусом R_0 может нарушиться при условии равенства давления насыщенных паров воды p_s при некоторой температуре $p_s(T)$ внешнего давления p , которое в данном случае представляется в виде суммы атмосферного p_0 и лапласовского давлений:

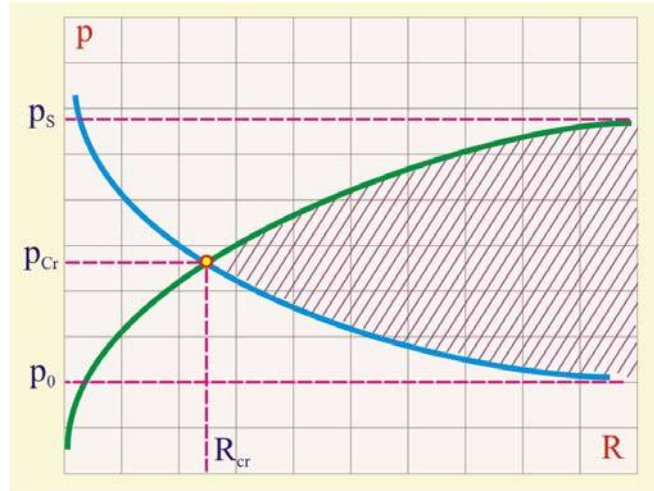


Рис. 8.12. Условия механического и молекулярно-термодинамического равновесия ядра

$$p_s(T) \geq p_0 + \frac{4}{3} \frac{\bar{\sigma}_{g/w}}{R_0}, \quad (8.71)$$

где $\bar{\sigma}_{g/w}$ – усреднённое по температуре значение коэффициента поверхностного натяжения на границе раздела вода – воздух. Таким образом, критический радиус ядра определится как

$$R_0 \geq \frac{4}{3} \frac{\bar{\sigma}_{g/w}}{[p_s(T) - p_0]}. \quad (8.72)$$

Уравнение (8.72) даёт возможность моделировать кавитационные явления, подвергая фиксированные объёмы жидкости в виде сферических капель перегреву. Если капли исследуемой жидкости помещать в жидкую вспомогательную среду, которая имеет существенно большую температуру кипения или вспенивания [25,26], то фиксируя температуру микро-взрыва капли исследуемой жидкости, можно определить критический размер ядра на котором произошло взрывообразное расширение паровой полости.

Концентрацию ядер, способных терять устойчивость при заданной температуре, т.е. их количество в единице объёма воды, на основании уравнения (8.70) можно записать следующим образом:

$$n(R_0) = \int_{R_0}^{R_{\max}} \frac{3\alpha}{4\pi(R_{\max} - R_{\min})} \frac{dR_0}{R_0^3}. \quad (8.73)$$

Концентрация ядер конкурентной фазы в капле исследуемой жидкости объёмом $(4/3)\pi r_w^3$ будет определяться уравнением:

$$G(R_0) = \frac{4}{3} \pi r_w^3 \cdot n(R_0) = \frac{\alpha r_w^3}{(R_{\max} - R_{\min})} \int_{R_0}^{R_{\max}} \frac{dR_0}{R_0^3}, \quad (8.74)$$

или после интегрирования:

$$G(R_0) = \frac{\alpha r_w^3}{(R_{\max} - R_{\min})} \left(\frac{1}{2R_0^2} - \frac{1}{2R_{\max}^2} \right). \quad (8.75)$$

Предположим далее, что процесс перехода воды в парообразное состояние станет возможным, если в объёме находится, как минимум, одно ядро критического размера, т.е. $G(R_0) = 1$. В этом случае

$$\frac{\alpha r_w^3}{R_{\max} - R_{\min}} \left(\frac{1}{2R_0^2} - \frac{1}{2R_{\max}^2} \right) = 1, \quad (8.76)$$

откуда

$$R_0 \approx \sqrt{\frac{r_w^3 R_{\max}^2 \alpha}{(R_{\max} - R_{\min}) 2R_{\max}^2 + r_w^3 \alpha}}. \quad (8.77)$$

Считая, что $r_w \gg R_{\max} \gg R_{\min}$ и полагая, что $G(R_0) = 1$, получим значение $R_{\max}$, интегрируя уравнение (3.33) в пределах от $R_0 = R_{\max}$ до $R_0 = r_w$:

$$1 = \frac{\alpha r_w^3}{(R_{\max} - R_{\min})} \int_{R_{\max}}^{r_w} \frac{dR_0}{R_0^3} \approx \frac{\alpha r_w^3}{R_{\max}} \left(\frac{1}{2R_{\max}^2} - \frac{1}{2r_w^2} \right), \quad (8.78)$$

или

$$R_{\max} \approx r_w \sqrt[3]{\frac{\alpha}{2}} \approx 0,8\sqrt[3]{\alpha}. \quad (8.79)$$

Величина R_0 с учётом уравнения (8.76) определится так:

$$\frac{\alpha r_w^3}{0,8r_w \sqrt[3]{\alpha}} \left(\frac{1}{2R_0^2} - \frac{1}{2 \cdot 0,8r_w^2 \sqrt[3]{\alpha}} \right) = 1, \quad (8.80)$$

$$R_0 \approx 0,561 r_w \sqrt[3]{\alpha}. \quad (8.81)$$

Подставим значение R_0 из уравнения (3.40) в уравнение (3.30) и получим условие для давления насыщенных паров воды:

$$p_s(T) \geq p_0 + \frac{4}{3} \frac{\bar{\sigma}_{g/w}}{0,561 r_w \sqrt[3]{\alpha}}. \quad (8.82)$$

Уравнение (8.82) возможно разрешить относительно температуры, если давление насыщенных паров в воде аппроксимировать известной функцией [27]:

$$p_s(T) = k_1 p_k \exp\left(-\frac{k_2 T_k}{T}\right), \quad (8.83)$$

где $p_k \cong 2,2 \cdot 10^7$ Па, $T_k \cong 647,3$ К – значения критического давления и температуры для воды, $k_1 \cong 1264$, $k_2 \cong 7,2$ – постоянные коэффициенты, T – температура, при которой начнётся процесс кипения в капле воды.

Приравняем правые части уравнений (8.82) и (8.83)

$$k_1 p_k \exp\left(-\frac{k_2 T_k}{T}\right) \geq p_0 + \frac{4}{3} \frac{\bar{\sigma}_{g/w}}{0,561 r_w \sqrt[3]{\alpha}}, \quad (8.84)$$

или

$$T_{cr} \approx \frac{k_2 T_k}{\ln(k_1 p_k) - \ln\left[p_0 + \frac{4 \bar{\sigma}_{g/w}}{3 \cdot 0,561 r_w \sqrt[3]{\alpha}}\right]}, \quad (8.85)$$

откуда

$$T_{cr} \approx \frac{k_2 T_k}{\ln(k_1 p_k) - \ln\left[p_0 + 2,38 \frac{\bar{\sigma}_{g/w}}{r_w \sqrt[3]{\alpha}}\right]}. \quad (8.86)$$

На рисунке 8.13 приведены результаты расчетов по уравнению (8.86), представленные в виде зависимости критической температуры, соответствующей взрывообразному росту ядра, выраженной в градусах Цельсия от радиуса каплей исследуемой жидкости, в качестве которой использовалась дистиллированная отстоявшаяся и очищенная вода. Начальная температура воды принималась равной $T_0 \cong 15$ °С при атмосферном давлении $p_0 \cong 1 \cdot 10^5$ Па, средняя величина поверхностного натяжения $\bar{\sigma}_{g/w} \cong 3,73 \cdot 10^{-2}$ Н/м.

Как видно из полученных данных, вода в виде малых объемных включений, может находиться в перегретом состоянии вследствие того, что единичная капля объемом $V_w \cong 4 \cdot 10^{-9}$ м³ ($r_w = 1 \cdot 10^{-3}$ м) обеднена ядрами критических размеров. Степень перегрева, таким образом, определяется величинами газосодержания и размерами каплей исследуемой жидкости [24, 25]. Подтверждением развиваемых выше представлений могут служить эксперименты, проведенные с каплями не отстоявшейся водопроводной воды и воды, в которой искусственно увеличивалось газосодержание путём процесса аэрации. В ходе экспериментов было зафиксировано уменьшение величин критической температуры в зависимости от времени отстаивания водопроводной воды. В водопроводной воде стабилизация значений T_{cr} наблюдалась после отстаивания в течение 14 – 16 часов.

На рисунке 8.14 приведены усреднённые данные по результатам измерения микровзрывов десяти каплей водопроводной воды радиусом r_w . Эксперименты проводились на установках двух типов, реализующих визуальный и акустический контроль температуры микровзрыва. С метрологических позиций термоакустический способ измерения оказался более

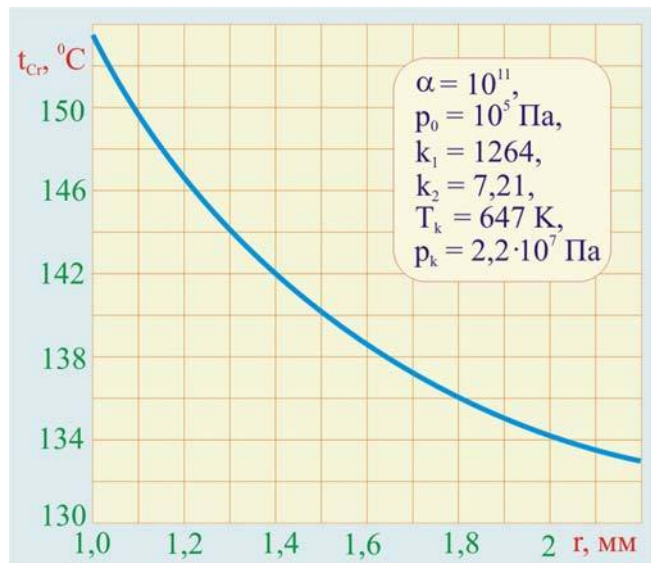


Рис. 8.13. Расчётные значения T_{cr}

предпочтительным по нескольким причинам. Во-первых, в качестве рабочей жидкости можно было использовать абсолютно непрозрачные жидкости с высокой температурой вспенивания. Во-вторых, по сравнению с визуальной регистрацией критической температуры возросла достоверность фиксируемых величин. Главное, же регистрация акустических импульсов, обусловленных взрывообразным переходом капли воды в парообразное состояние позволяло посредством запоминающего осциллографа фиксировать форму акустического импульса.

В результате экспериментов было установлено, что изменение значений критической температуры в после истечения 14 – 16 часов носило флуктуационный характер. Для капель радиусом $r_w = 1$ мм минимальная критическая температура при измерении 100 капель изменялась после длительного отстаивания от $T_{cr(max)} \cong 393$ К до $T_{cr(min)} \cong 378$ К.

Было обнаружено так же и влияние на величину критической температуры присутствия в воде искусственно внесённых твёрдых гидрофобных частиц, в качестве которых использовался барит.

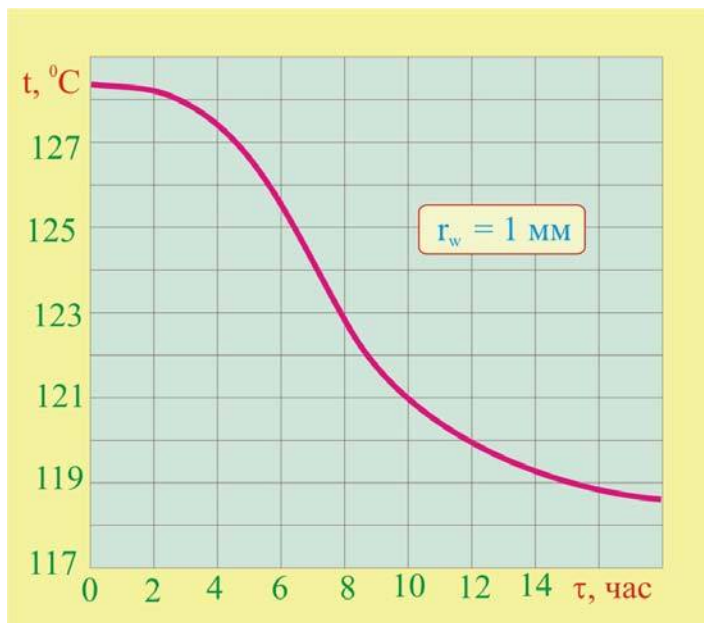


Рис.8.14. Зависимость температуры вскипания капель водопроводной воды в зависимости от времени отстаивания

8.7. Термоакустический способ исследования процессов кипения

Методика получения приведенных выше данных и аппаратная реализация состояла в следующем [25, 26]. Установка для визуальных наблюдений, структурная схема которой представлена на рис. 8.15, состояла из цилиндрического стеклянного сосуда 1 высотой 0,76 м и диаметром 10 см. На дне сосуда располагался нагревательный нихромовый элемент 5, который питался регулируемым напряжением от выпрямительного тиристорного устройства. Нагреватель был отделён от основного объёма мелкой латунной сеткой 4 для сбора невзорвавшихся капель воды, которые генерировались капиллярным устройством 3. Генератор капель исследуемой жидкости позволял получать калиброванные по диаметру капли радиусами 0,01 – 2,5 мм. Рабочий объём сосуда заполнялся синтетическим маслом SAE 25W/50 (API CG – 4/SJ), предназначенным для использования в высокооборотных турбодизелях. Масло имело температуру вспенивания порядка 395 °С и среднюю плотность по высоте $\langle \rho_0 \rangle \cong 853 \text{ кг/м}^3$. Регулируя напряжение на нагревателе, можно было устанавливать практически линейную стратификацию температуры по высоте цилиндра в пределах от 50 °С на поверхности масла до 217 °С в области заградительной сетки. Капли воды радиусом $r_w = 0,5 \text{ мм}$ опускались в масле по высоте сосуда со скоростью $v_w \cong 1,2 \text{ см/с}$. На внешней стороне измерительного сосуда закреплялась шкала, калиброванная предварительно по температуре с помощью лабораторного электронного термометра. Высокая теплоёмкость воды и малая скорость опускания капель обеспечивали пропорциональность температуры вертикальной координате.

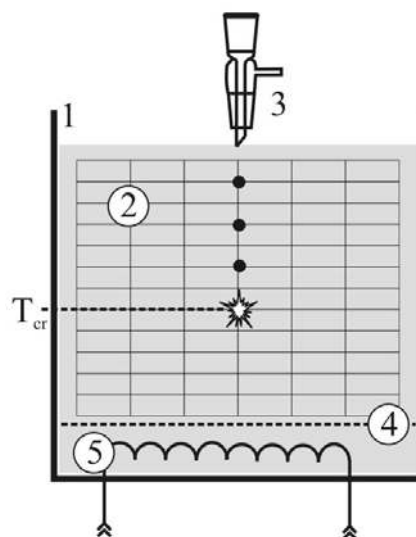


Рис. 8.15. Структурная схема установки для визуальных наблюдений

При наблюдении за погружающимися каплями исследуемой жидкости показали, что взрывообразный переход в паровое состояние капель сопровождается хорошо различимыми на слух щелчками, это обстоятельство было использовано в следующем варианте установки. Структурная схема установки приведена на рис. 8.16. Керамический измерительный сосуд 1 заполнялся синтетическим маслом 2. На внешней поверхности сосуда располагалась обмотка нихромового нагревателя 3, который подключался к регулируемому источнику постоянного тока. Канал регистрации температуры состоял из датчика 5 и цифрового электронного индикатора 8. Акустический измерительный канал включал в себя пьезокерамический широкополосный приёмник 7, усилитель 9, самописец уровня 11 с логарифмическим входным делителем и запоминающий осциллограф 10. Капля исследуемой жидкости заданного размера 4 генерировалась капельницей 12 и опускалась на латунную сетку 6.

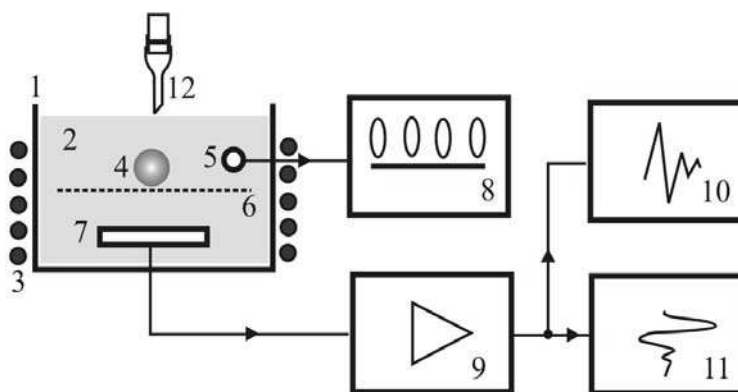


Рис. 8.16. Структурная схема термоакустической установки

Капля исследуемой жидкости заданного размера 4 генерировалась капельницей 12 и опускалась на латунную сетку 6.

Методика измерений критических температур, соответствующих переходу капли исследуемой жидкости в парообразное состояние, заключалась в следующем: капля исследуемой жидкости опускалась на сетку, после чего температура линейно увеличивалась со скоростью $\partial t / \partial \tau \cong 1 - 3 \text{ }^{\circ}\text{C/c}$.

На рисунке 8.17 приведен вид типичного акустического импульса, обусловленного взрывообразным переходом капли дистиллированной, отстаивавшейся, фильтрованной воды диаметром 1 мм, «взорвавшаяся» в масле при температуре $T_{\text{cr}} = 425 \text{ К}$. Цена одного горизонтального деления составляла $\Delta \tau = 10 \text{ мс}$. Полная длительность акустического импульса составляла $\tau \cong 25 \text{ мс}$. Амплитуда импульса, приведенного на рисунке, соответствовала $A \cong 37 \text{ Дб}$. Существенно отметить, что форма импульса, его амплитуда и длительность зависели от физического состояния исследуемой жидкости. Капли водопроводной воды, как правило, переходили в парообразное состояние в несколько этапов. Исходная капля диаметром $d_D = 1 \text{ мм}$ распадалась на два или три фрагмента при температурах $T_{\text{cr}} = 388 - 293 \text{ К}$, микровзрывы продуктов распада исходной капли переходили в парообразное состояние при температурах $T_{\text{cr}} = 441 - 452 \text{ К}$. Амплитуда импульса, соответствующего первому распаду составляла $A_1 \cong 25 \text{ дБ}$, длительность импульса колебалась от 50 мс до 125 мс, причём, судя по анализу огибающих большого числа импульсов, перед распадом растущая паровая полость осциллирует (рис. 8.18). Такие отличительные особенности объясняются тем, что объёмное газосодержание не отстаивавшейся водопроводной воды выше, чем у подготовленной дистиллированной. Судя по регистрируемым критическим температурам, водопроводная вода насыщена крупными газовыми ядрами, которые при перегреве являются центрами парообразования.

На рис. 8.19 приведены результаты расчётов $n(R_{\text{cr}})$ для капли воды радиусом $r_w = 1 \cdot 10^{-5} \text{ м}$. Точками помечены значения экспериментально фиксируемых температур микровзрывов капель, данные получены путём усреднения измерений T_{cr} не менее чем для двадцати капель при условии присутствия в капле одного ядра критического размера. Полученная зависимость на качественном уровне согласуется с данными других авторов.

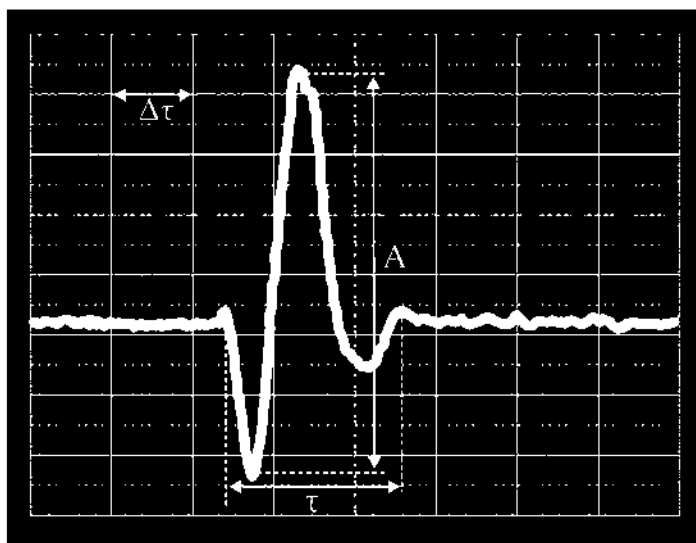


Рис.8.17. Акустический импульс, обусловленный переходом капли дистиллированной очищенной и отстаивавшейся воды в парообразное состояние при перегреве

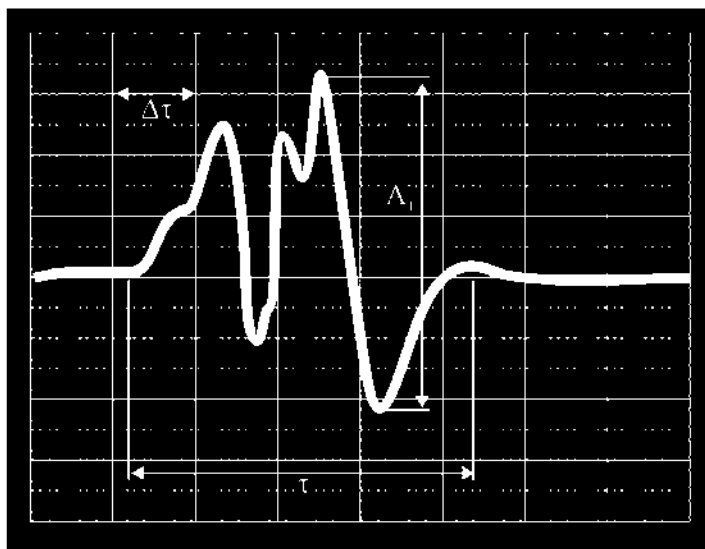


Рис.8.18. Акустический импульс, микровзрыва капли водопроводной воды

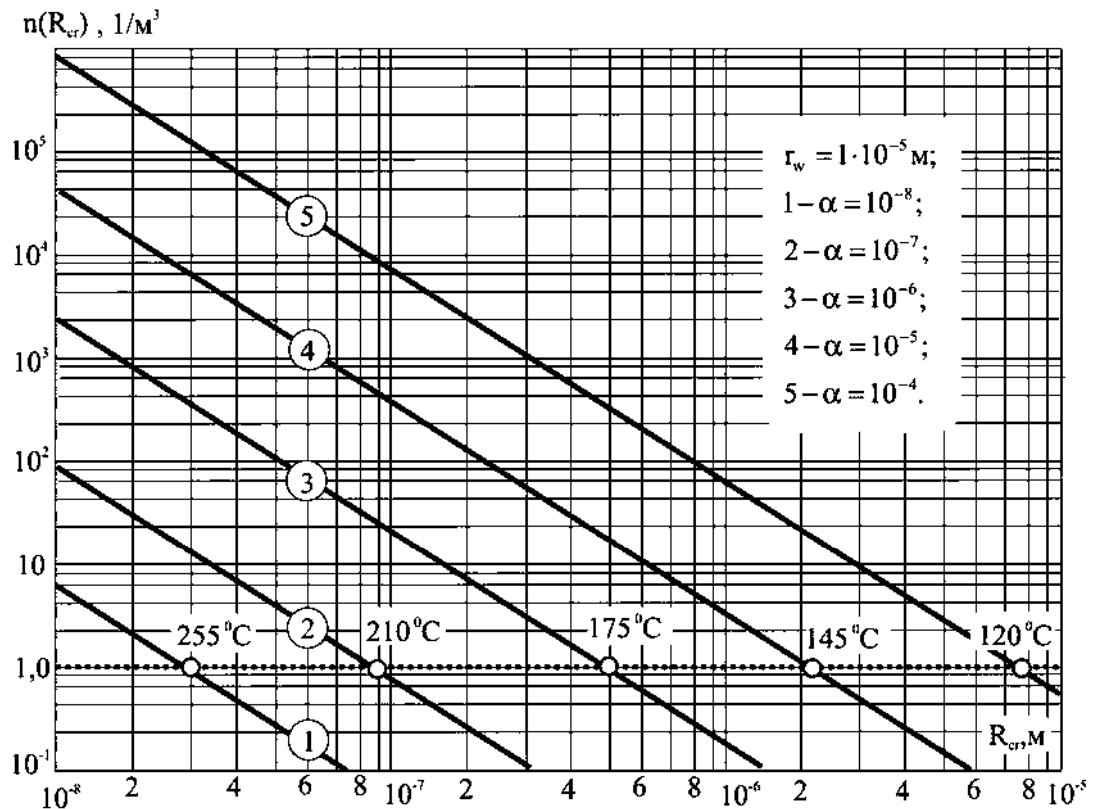


Рис.8.19. Распределение ядер конкурентной фазы в капле воды в зависимости от величины газосодержания

Проводить количественные сравнения результатов экспериментов по измерению кавитационной прочности жидкостей весьма затруднительно, потому что условия их проведения, как правило, диктовались особенностями решаемых задач, в связи с чем методики и характеристики исследуемых жидкостей, а также параметры внешних воздействий существенно различны.

Из приведенных данных следует, что при измерении прочности реальных жидкостей на разрыв различными методами результаты существенно разнятся с теоретическими значениями. Очевидно, что изменение температуры или давления изменяют межмолекулярные расстояния, при этом для каждой жидкости, в соответствии с молекулярно-кинетической теорией существуют вполне определённые пределы, достижение которых приводит к разрыву сплошности жидкости. Как было отмечено выше, рассмотрение жидкостей с позиций их молекулярного строения, приводит к величинам прочности порядка $p_{cr} \cong 10^8$ Па и выше, что эквивалентно перегревам вплоть до критических температур. Из теории следует, что для разрыва «чистой» жидкости необходимо увеличить расстояние между соседними молекулами минимум в два раза. Для воды такое расстояние составляет $L_{cr} \cong 2 \cdot 10^{-10}$ м. При увеличении расстояния между соседними молекулами $L > L_{cr}$ необходимо совершить работу против сил поверхностного натяжения, т.е. увеличить потенциальную энергию единицы рассматриваемого объёма. Максимальное растягивающее напряжение, которое может выдержать жидкость, определится известным соотношением, предложенным в 1942 г. Я.Б. Зельдовичем

$$z \cong \frac{2\sigma_{s/w}}{L_{cr}}, \quad (8.87)$$

где $\sigma_{s/w}$ – коэффициент поверхностного натяжения на границе жидкость – пар. Принимая для воды

$\sigma_{s/w}(H_2O) \cong 73,34 \cdot 10^{-3}$ Н/м, $L_{cr} \cong 2 \cdot 10^{-10}$ м, величина предельных растягивающих напряжений, которые может выдерживать вода до разрыва лежит в пределах $z \cong 7,3 \cdot 10^8$ Па. Теорети-

ческое значение минимум на порядок превышает измеряемые значения этой величины. Если принять во внимание кластерную модель воспроизводства жидкостью паровых ядер, то уравнение (3.46) по мнению М.Г. Сиротюка примет следующий вид

$$z \cong p_s - 44\sigma_{s/w}^2 \sqrt{\frac{1}{T}} \cong p_s, \quad (8.88)$$

где $p_s(\text{H}_2\text{O}) \cong 2330$ Па – давление насыщенных паров воды при температуре $T = 293$ К. Другими словами, образование конкурентной фазы следует ожидать при понижении местного давления до величины давления насыщенных паров. В случае присутствия в жидкости ядра, заполненного паром и газом, давление которых изменяется обратно пропорционально объёму ядра

$$z = \left[p_0 - p_s + \frac{2\sigma}{R_0} - \frac{Q^2}{8\pi\epsilon R_0^4} \left(1 - \frac{\epsilon}{n} \right) \right] \left(\frac{R_0}{R} \right)^{3\gamma} + p_s - \frac{2\sigma}{R} + \frac{Q^2}{8\pi\epsilon R^4} \left(1 - \frac{\epsilon}{n} \right). \quad (8.89)$$

В этом уравнении принято, что помимо сил, обусловленных кривизной поверхности, на газ действуют электростатические силы, вызванные наличием заряда на поверхности ядра. Давление, обусловленное действием сил Кулона, при этом, определяется как

$$p_K = \frac{e^2 n^2}{8\pi\epsilon R_0^4} \left(1 - \frac{\epsilon}{n} \right),$$

(8.90)

где $e \cong 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл – заряд электрона (элементарный заряд), n – число электронов на поверхности ядра, $\epsilon \cong 9 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – электрическая постоянная, γ – показатель политропы газа. В конечной стадии схлопывания полости, выросшей из ядра $\gamma \cong 4/3$, на начальных стадиях потери устойчивости ядром $\gamma \cong 1$, вследствие того, что R_0 и R отличаются не более чем на порядок величины. Уравнение (8.89) при этом упрощается

$$z \cong p_s + \left(p_0 - p_s + \frac{2\sigma}{R_0} \right) \left(\frac{R_0}{R} \right)^3 - \frac{2\sigma}{R}. \quad (8.91)$$

Критический размер зародыша и величина критического давления определяются следующим образом

$$R_{cr} = \sqrt{3} R_0 \sqrt{\frac{R_0}{2\sigma} \left(p_0 - p_s + \frac{2\sigma}{R_0} \right)}, \quad (8.92)$$

$$p_{cr} = p_0 - p_s + \frac{2}{3\sqrt{3}} \sqrt{\frac{\left(\frac{2\sigma}{R_0} \right)^3}{p_0 - p_s + \frac{2\sigma}{R_0}}}. \quad (8.93)$$

Следует отметить, что численные значения критических величин, соответствующих возникновению в жидкости конкурентной фазы для заданного образца жидкости определяются многочисленными факторами, выдержать которые в экспериментах, проводимых по разным методикам довольно сложно, а в ряде случаев просто невозможно. Одним из самых неконтролируемых и непредсказуемых параметров является газосодержание, причём не его объёмная величина, а концентрация ядер и их распределение по размерам. Естественно, что эти параметры не являются константами для данной пробы жидкости, причём имеющиеся в жидкости ядра, особенно, когда их размер не намного превосходит межмолекулярные расстояния. Сила Архимеда в этом случае будет иметь относительно малую величину. Так, например, для $R_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ м сила Архимеда определится как

$$F_{Ar} = \rho_L g V_0 = \rho_L g \frac{4}{3} \pi R_0^3 \cong 4 \cdot 10^{-5} \text{ Н}, \quad (8.94)$$

давление, вызванное F_{Ar} на сечение ядра

$$p_{Ar} = \frac{F_{Ar}}{s_0} = \frac{4}{3} \rho_L g R_0 \cong 13,3 \text{ Па}, \quad (8.95)$$

что на три порядка меньше гидростатического давления на заглублении $h = 0,1$ м. Естественно при этом предположить, что ядра с размерами $R_0 \leq 10^{-4}$ м будут участвовать в хаотическом тепловом движении, которое, по аналогии с броуновским движением, можно охарактеризовать величиной среднего смещения $\langle x \rangle$

$$m \frac{d^2}{dt^2} \langle x^2 \rangle + \frac{1}{B} \frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle - 2m \left\langle \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 \right\rangle = 0, \quad (8.96)$$

где m – масса ядра, t – время, $B = 1/(6\pi\eta R_0)$ – подвижность ядра, обратно пропорциональная размерам и коэффициенту динамической вязкости жидкости η . Величина $\langle (dx/dt)^2 \rangle$ представляется в данном случае как среднее значение квадрата скорости ядра.

В заключении следует отметить что, несмотря на то обстоятельство, что вода является самой распространённой технической жидкостью, её физические свойства до конца не изучены. Дело в том, что вода из всех известных жидкостей демонстрирует удивительную непредсказуемость физико-химических свойств. Так например, при измерениях прочности на разрыв, которая определяет процессы кипения и кавитации, одной и той же порции специально подготовленной воды, при неизменных внешних условиях, результаты различаются на два, три порядка. Концентрация и распределение по размерам ядер конкурентной фазы изменяются непредсказуемым образом и непонятным пока причинам в ошеломляюще больших пределах.

В этой связи, мы нашли уместным привести в следующем разделе некоторые интересные, на наш взгляд, сведения о физических и химических свойствах воды.

9. Термофизические свойства воды

9.1. Общие сведения

Вода, из всех жидкостей окружающих человека, является самой необходимой для жизнедеятельности нашего организма. Зарождение жизни на Земле и её развитие, так или иначе, связано с водой. Другими словами, эта особая жидкость с достаточно простой на первый взгляд (но только на первый) химической формулой H_2O сопровождает жизнь человека от рождения и до самой его физической смерти.

Несмотря на то, что вода является основным «строительным материалом» на Земле, до недавнего времени люди имели о ней самые примитивные представления. Правда и в наше, якобы просвещенное время, нельзя указать на человека, для которого вода перестала быть объектом без тайн и интриги.

Детям, на уроках физики при объяснении всей сложности характеристик воды принято рассказывать такую забавную притчу о слоне.

Шестеро абсолютно незрячих людей решили на ощупь составить представление об этом своеобразном животном (рис. 9.1). Первый ощупал бок слона и пришёл к заключению, что слон – это неровная шершавая стена. Второй слепец исследовал ногу слона и решил, что слон это – столб. Третий из участников эксперимента погладил ухо слона и был уверен, что слон это – большой веер. Четвёртый наткнулся на бивень, после чего пребывал в полной уверенности, что слон это – копьё. Пятому для исследования достался хвост, что стало основанием отождествить слона с верёвкой. Последний из слепцов своими ладонями исследовал хобот и пришёл к однозначному выводу, что слон это – змея.



Рис. 9.1. Притча о слоне

Вместе с тем вода, как полагают учёные, появилась ещё на стадии уплотнения вследствие вихревого движения пылегазового облака, из которого потом сформировалась Вселенная. Предполагают, что вода присутствовала в виде ледяной мелкодисперсной пыли. Исследования космического пространства подтвердили, что кислород и водород входят в первую шестёрку самых распространённых во Вселенной веществ.

Молекулы воды обнаружены за пределами Солнечной системы. В созвездиях Кассиопеи и Ориона астрономы радиофизическими методами обнаружили огромные облака, состоящие из молекул воды. Размеры этих облаков более чем в 40 раз превышают расстояние от Земли до Солнца. Космические пришельцы, падающие на поверхность Земли, довольно часто представляют собой огромные ледяные конгломераты смерзшейся воды, метана и минеральных частиц.

В настоящее время укоренились шесть основных гипотез о происхождении воды, каждая из них, имея несомненное рациональное зерно, тем не менее, подобно притче о слоне, имеет ограниченное применения, проливая свет на некоторые частности. Не имеют учёные в своём распоряжении универсальной теории происхождения воды, которая бы поставила точку в давнем споре приверженцев различных концепций.

Гипотезы о происхождении этой странной и самой загадочной жидкости на планете так или иначе связаны с теориями происхождения самой Земли, которые на сколько разнообразны, на столько и недостаточно аргументированы.

Одна из гипотез происхождения воды основана на теории «горячего» происхождения Земли, в соответствии с которой Земля в ранние периоды своего существования представляла собой раскалённый шар, который в соответствии с термодинамическими законами

уменьшал свою температуру за счёт излучения в окружающее пространство тепла. На определённой стадии охлаждения возникла, так называемая, первородная кора, в которой наряду с другими химическими элементами, появились комбинации кислорода и водорода, среди которых была и вода.

Через трещины земной коры перегретый пар вырывался наружу, образуя начальное поколение атмосферы в виде облачного покрова. При достижении критической температуры, пары воды конденсировались и выпадали на поверхность в виде обильных дождей. По мнению сторонников этой гипотезы, именно ранние земные дожди стали источником постоянного накопления жидкости на её поверхности. Таким образом, образовался Мировой океан.

Вторая гипотеза основана на теории «холодного» происхождения Земли, о которой говорилось выше. Вихревое движение пылегазового облака и гравитационное уплотнение вещества, сопровождающееся нагревом, вызвали интенсивную вулканическую деятельность с выбросами большого количества паров, при конденсации которых образовалось большое количество воды. Вода, таким образом, содержалась в первичном облаке, из которого конструировалась наша планета. В пользу этой схемы появления воды говорит факт её присутствия в космических объектах, «небесных камнях» в объёмной концентрации $\text{дл } 0,5\%$. При массе Земли $M_3 \approx 6 \cdot 10^{24}$ кг, она должна содержать $3 \cdot 10^{21}$ кг воды. А её в современных масштабах планеты более чем в 200 раз меньше, т.е. всего $\approx 1,5 \cdot 10^{19}$ кг. Если принять обсуждаемую теорию, то огромное количество недостающей воды должно находиться под земной поверхностью.

В модификации второй гипотезы предполагается, что на стадии разогрева планеты на глубинах 50 – 70 км из ионов водорода и кислорода в условиях высоких температур и давлений возник водяной пар, который просачивался через верхние слои мантии в земную кору. Перемещение пара по толщине коры при более меньших температурах, способствовало протеканию химических реакций, т.е. минерализации воды. Горячая вода растворяла кислоты и щёлочи, превращаясь в рассол. Если принять эту гипотезу, то на глубине 15 – 20 км над поверхностью гранитного пояса должен присутствовать слой рассола. Сторонники этой теории напоминают об имеющем место экспериментальном факте скачкообразного изменения скорости звука с глубиной, что говорит о возможности присутствия жидкого слоя. На мельничное колесо этой теории льёт воду и обнаруженный дрейф материков, которые «плывут» в этой глубокой прослойке воды, которая в данном случае исполняет роль смазки.

Английский астроном Хойл в 1972 г., на основе анализа данных космических исследований выдвинул гипотезу основанную на особенностях происхождения Солнечной системы. Конденсация протопланетного облака происходила таким образом, что на разных расстояниях от Солнца установился градиент температуры. В окрестностях центра системы температуры были таковыми, что конденсировались тугоплавкие вещества. В периферийных областях температура была относительно низкой, порядка 350 К, что достаточно для конденсации паров воды. Предполагается именно этим объяснять «ледяную природу» периферийных планет – гигантов, Урана, Нептуна и Плутона. Причём при формировании планет – гигантов наблюдалось гравитационное выталкивание ледяных глыб в область внутренних планет, которые не успев расплавиться под действием солнечных лучей, попадали на поверхность Земли и других планет. «Ледяные дожди» были более интенсивными на Марсе и более скудными на Венере. Приведенные Хойлом выкладки, не исключают образование океанов и морей на Земле, как следствие «ледяных дождей» в течение нескольких миллионов лет.

Пятая гипотеза предполагает, что вода в верхних слоях атмосферы образовалась при бомбардировке космическими частицами, среди которых присутствуют в немалых количествах протоны, т.е. ионизированные атомы водорода. Ядра водорода при движении в атмосфере захватывают электроны, превращаясь в атомарный водород, которые по известной схеме вступают в реакцию с атомами кислорода. Оценочные расчёты показали, что этот источник мог дать около 1,5 т воды в год. По планетарным меркам эта масса не представляется существенной, однако, если процесс рассматривать в течение 5 – 7 млрд. лет, то этих постоянных поступлений воды соизмеримо с общими её запасами на планете.

Шестая гипотеза возникла совсем недавно. Основанием к тому было появление уточнённых данных о постоянном расширении Земли со скоростью, примерно 1 см в год. Причём,

например, Москва и Санкт – Петербург удаляются от неподвижного Гамбурга, находящегося в центре Европы на восток. Судя по этой, совсем не большой по абсолютной величине скорости расширения, наша планета 300 млн. лет назад радиус Земли был практически в два раза меньше теперешнего. Долгое время причины расширения были не вполне ясны. Оказалось всё дело в самом распространённом химическом элементе во Вселенной – водороде. Земля, так же как и вся, известная человеку Вселенная, на 98% состоит из водорода, который, наряду с металлами, был в составе протооблака, послужившего «строительным материалом» Солнца, Земли и всех остальных планет.

Как установили учёные, водород в больших количествах может поглощаться металлами, при этом их объём уменьшается. Вот такое, не совсем воспринимаемое без специальной подготовки свойство. В лабораторных условиях было получено, что при атмосферном давлении щелочные металлы при поглощении водорода способны сократить свой объём более чем в 1,5 раза, а вот железо и никель уменьшали свой объём не так заметно.

При гравитационном сжатии протооблака давление и температура в его недрах росли, что условия растворения водорода делало более благоприятными. В некоторый момент времени концентрация водорода в металлах стала критической, поглощение прекратилось, а температура и давление продолжали увеличиваться. Начался обратный процесс – выделение водорода из металлов. Разрушение металловодородных соединений, т.е. дегазация водорода сопровождалась значительным увеличением объёма металлического ядра, при этом земная кора претерпела многочисленные разрушения. Попадая из ядра в менее заглублённые слои Земли, водород захватывал атомы кислорода, что и привело к возникновению молекул воды в виде пара. Конденсация паров, в конечном счёте, привела к заполнению разломов земной коры. Возникли океаны.

Все приведенные выше гипотезы имеют право на жизнь, потому что в их основе лежат вполне вероятные физические и химические процессы, не противоречащие известным человечеству законам. Говорить же о приоритете какой-нибудь из них над остальными, оснований, практически, нет. Касаясь происхождения воды, так же как и в притче о слоне, – всё только начинается. Формулировка единой теории возникновения земной воды, наверное, может появиться только в том случае, если информации об этой таинственной жидкости станет достаточно для выяснения её всех физических, химических и иных индивидуальных свойств.

Что же известно в наше время о воде, кроме того, что гидросфера – океаны, моря, реки, озёра, болота и атмосферная влага содержат в общей сложности $1,385 \cdot 10^9$ км³ воды, что составляет $1,4 \cdot 10^{19}$ т. Три четверти поверхности Земли покрыто водой. Космические снимки Земли показывают, что она выглядит как сплошная вода с незначительными по площади вкраплениями материков.

До XIX века учёные не предполагали, что вода представляет собой химическое соединение. Воду считали химическим элементом, таким как мель, натрий или аргон. Только в 1805 году немецкий естествоиспытатель Александр Гумбольдт (1769 – 1859) и Французский физик Жозеф Луи Гей-Люссак (1778 – 1850) установили, что вода состоит из молекул, каждая из которых содержит два атома водорода и один кислорода. Более ста лет после этого исследователи и инженеры считали, что единственно возможным стабильным химическим образованием является жидкость с химической формулой H₂O. В 1932 г. выяснилось, что в качестве атомарного водорода в состав молекулы воды может входить изотоп – дейтерий. Такая вода получила название – тяжёлая вода. Молекулярный вес тяжёлой воды оказался на две единицы больше, другими словами, жидкость имела молярный вес не $18 \cdot 10^{-3}$ кг/моль, а $20 \cdot 10^{-3}$ кг/моль.

В соответствии с геохимической моделью строения земная кора представляется в виде окисленных пород, так называемым, кислородным каркасом планеты [72]. На рис. 3.2 показана схема такой модели.

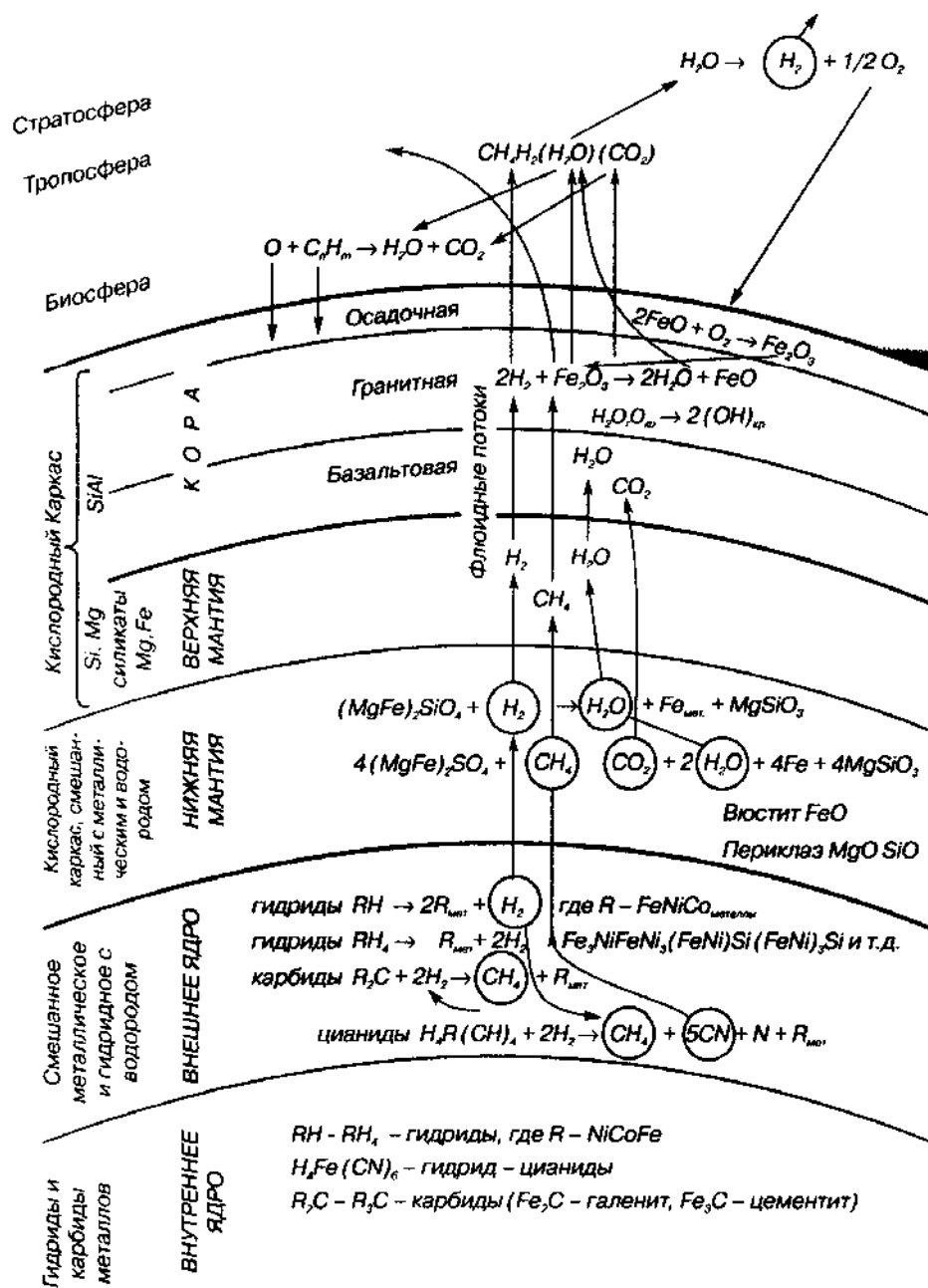


Рис. 9.2. Геохимическая модель Земли [72]

Ядро Земли, в соответствии с этой моделью, состоит из гидридов металлов, включая и карбид железа. Зоны с высокими значениями давления и температур выделяют среди прочих веществ водород и углеводороды, которые, поднимаясь к поверхности, взаимодействуют с окисленными породами, образуя углекислый газ и пары воды, выбрасываемые в атмосферу через жерла вулканов и разломы земной коры.

По данным академика Семененко Н.П. за геологическую историю существования Земли на поверхность было выброшено $\approx 3,4 \cdot 10^9$ км³ воды. Частично, около трети общего количества воды испарилось с поверхности в атмосферу, где произошла фотодиссоциация молекул на водород и кислород. Оставшаяся на поверхности вода образовала гидросферу, а испарившаяся – атмосферу. Помимо паров воды и углерода на поверхность из области внутренних слоёв выделялись соединения фосфора, серы, кислорода и азота. Гидросфера, таким об-

разом, представляла собой водную основу, насыщенную различными веществами, составившими в последствие основу первых неорганических соединений из которых возникла жизнь.

По мнению академика И.А. Опарина: «Именно вода гидросферы явилась той обязательной, незаменимой средой, в которой происходило формирование наиболее сложных органических соединений, послуживших в дальнейшем материалом для построения тел живых существ. Вода и сейчас является наипростейшим, но количественно преобладающим химическим компонентом «живой материи» – всей совокупности организмов, населяющих нашу планету».

Чтобы подсчитать количество воды на планете, учёные объявили десятилетнюю гидрологическую научную программу, результатом которой стал развёрнутый отчёт «Мировые водные ресурсы и водный баланс земного шара». Проведенные исследования и оценки подтвердили, что гидросфера (океаны, моря, озёра, реки, болота, атмосфера) содержит в общей сложности $1,385 \cdot 10^9$ км³ воды, которая покрывает три четверти всей площади планеты.

Подтвердилось так же, что объём доступной пресной воды в общей массе не велик, всего $\cong 2,25\%$ от общего объёма гидросферы. Вода океанов и морей ($\cong 97,75\%$), которую в естественном виде употреблять для питья и сельскохозяйственных технологий нельзя, даже в технических конструкциях морская солёная вода имеет ограниченное применение.

Половина общего количества пресных вод $\cong 24 \cdot 10^6$ км³ присутствует на Земле в виде ледяного покрова Антарктиды, Арктики, Гренландии и ледяных и снежных шапок горных вершин. В земной коре скрыто $23,4 \cdot 10^6$ км³ воды. Таким образом, объём сравнительно доступной пресной воды исчисляется не миллионами, а тысячами кубических километров.

Более всего пресной воды находится в объёмах озёр $\cong 1,76 \cdot 10^5$ км³, на втором месте находятся запасы воды в болотах – $1,03 \cdot 10^4$ км³, в реках сосредоточено $\cong 2,12 \cdot 10^3$ км³. Остальная пресная вода находится в атмосфере.

Вода, как самый распространённый вид природного сырья не стала исключением в общей стратегии природопользования. Действительно, воды на Земле, если смотреть с поверхности Луны – много, а если начало системы отсчёта переместить на Землю, то впечатление поменяется. Но об этом немного позже. Далее же покажем, что вода не так проста, как кажется, будучи налитой, в стакан перед употреблением.

9.2. Свойства и аномалии воды

Как написано в популярной химической энциклопедии, вода является простейшим соединением водорода с кислородом. После открытия дейтерия выяснилось, что тяжёлая вода встречается в малых количествах в природе, причём по внешнему виду она не отличается от обычной воды. Формула тяжёлой воды так же проста – D_2O , правда она на 10% плотнее обычной воды и имеет вязкость, при прочих равных условиях в среднем на 23% выше. В твёрдое состояние тяжёлая вода переходит при температуре $3,8\text{ }^{\circ}\text{C}$. Тяжёлая вода испаряется с поверхности менее интенсивно, но более активно конденсируется, что объясняет более частое присутствие её в районах с жарким климатом.

В природе тяжёлая вода D_2O находится в очень незначительных концентрациях, составляющих миллионные доли процента, что, собственно, и обусловило её столь позднее обнаружение. Более распространена, так называемая, полутяжёлая вода, имеющая химическую формулу HDO , с атомом кислорода соединены – один атом водорода и один атом дейтерия. В Мировом океане находится около 1000 т полутяжёлой воды.

Интерес к тяжёлой воде возник при разработке атомных технологий управляемой ядерной реакции. Оказалось, что тяжёлая вода является эффективным замедлителем быстрых нейтронов. Тяжёлая вода, в случае её участия в термоядерном процессе может выделять огромное количество энергии. Одна единица массы тяжёлой воды в 10 млн. раз энергетически эффективнее эквивалентного количества каменного угля.

Биологи, совместно с медиками выяснили, что тяжёлая вода оказывает негативное влияние на живые организмы, включая растения. При экспериментах с животными было установлено, что употребление тяжёлой воды приводит, в конечном счёте, к разложению почек. Снижение присутствия тяжёлой воды на 25% ниже природного количества в экспериментах с мышами, крысами, морскими свинками и свиньями приводило к устойчивому повышению рождаемости. Куры в два раза больше приносили яиц. Отмечено так же сокращение сроков созревания пшеницы и увеличения её урожайности. Отделять тяжёлую воду от обычной в настоящее время достаточно дорого. В этом процессе используются достаточно сложные физико-химические технологии.

Вслед за тяжёлой водой учёными была обнаружена ещё одна модификация воды – сверхтяжёлая вода, молекула которой состоит из атома кислорода и двух атомов трития, ещё более чем дейтерий тяжёлого изотопа водорода. Химическая формула сверхтяжёлой воды – T_2O . Тритий является продуктом ядерных реакций, протекающих в верхних слоях атмосферы Земли. Тритий возникает при бомбардировке атомов азота нейтронами, прилетающими из космического пространства. В минуту на каждый см^2 земной поверхности попадает 8 – 10 атомов трития. По пути к поверхности, атомы трития, взаимодействуя с кислородом, образуют воду с химической формулой T_2O .

Сверхтяжёлая вода вскипает при нормальном давлении при температуре $104\text{ }^{\circ}\text{C}$, а переходит в твёрдое состояние при температуре от $+4$ до $+9\text{ }^{\circ}\text{C}$, плотность T_2O составляет $1,33 \cdot 10^3\text{ кг/м}^3$. Так же как и D_2O сверхтяжёлая вода T_2O применяется в ядерной и атомной энергетике.

В лабораторных условиях получено несколько более тяжёлых радиоактивных изотопов водорода $\{H^4, H^5\}$. Учёные считают, что возможны молекулы воды с любым из пяти известных изотопов водорода. Кроме изотопов водорода, ещё существуют изотопы кислорода, помимо O^{16} в природном состоянии обнаруживается кислород $\{O^{17}, O^{18}\}$, принципиальных невозможностей участия изотопов кислорода в образовании молекул воды не существует. Кроме природных изотопов кислорода, в лабораторных условиях получены короткоживущие и радиоактивные атомы $\{O^{13}, O^{14}, O^{15}, O^{19}, O^{20}, O^{24}\}$. Пять водородных и девять кислородных изотопов могут обеспечивать 135 различных структур молекул воды.

Следует отметить, что абсолютно чистой, так называемой, протиевой воды ${}^1H_2{}^{16}O$ в природе не существует. Таковую воду, без примеси других модификаций, удаётся получать

только в лабораторных условиях путём сложной системы физической и химической очистки или путём прямого синтеза из молекул водорода и кислорода.

Если представить геометрический образ молекулы воды, то ядра двух атомов водорода и кислорода образуют равнобедренный треугольник с ядром кислорода в вершине. Модель молекулы воды изображённую на рис. 1.10 предложил датский физик Нильс Бор (1885 – 1962). Молекула, в соответствии с теорией электронного строения вещества, располагает пятью электронными парами, которые образуют неоднородное электронное облако с избытком концентрации в области расположения ядра кислорода. Внутренняя электронная пара кислорода равномерно окружает ядро, её Бор изобразил в виде окружности. Четыре внешних электрона группируются в две электронные пары, которые частично не скомпенсированы. Суммарные орбитали этих пар схематично изображены в виде эллипсов, вытянутых от общего центра, в котором расположено ядро водорода. Каждый из оставшихся двух электронов кислорода образует пару с одним электроном водорода. В области расположения ядер водорода плотность электронного облака ослаблена

Как можно видеть из схемы Бора в молекуле воды имеются четыре полюса зарядов. Общий вид электронного облака изолированной молекулы воды приведен на рис. 9.4. Образно говоря, молекула воды представляет собой сферу с двумя выпуклостями. Молекула воды обладает ярко выраженной полярностью с относительно высоким дипольным моментом – 1,87 Дебая. Вода обладает уникальной удельной теплоёмкостью с $\cong 4182$ Дж/(кг·К), что объясняет её широкое применение инженерных конструкциях, где надо подводить или отводить тепло. Диэлектрическая проницаемость, речь идёт о дистиллированной воде, составляет $\epsilon \cong 80$, большей проницаемостью обладают только керамика ($\epsilon \cong 100$) и титанат бария ($\epsilon \cong 1200$). Магнитная проницаемость воды, которая по отношению к магнитным полям является диамагнетиком, равна $(1 - \mu) \cdot 10^6 \cong 9,0$. Удивительные электрические и магнитные свойства воды, во многом ещё неизвестные, обеспечили широкое распространение микроволновых печей, в которых все продукты, содержащие воду способны разогреваться при облучении их волнами микроволнового диапазона.

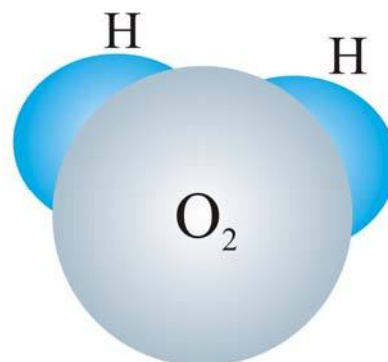


Рис. 9.4. Схема электронного облака молекулы воды

Очищенная дистиллированная вода является диэлектрической жидкостью, но постоянное присутствие в ней других веществ, в частности кислот и щелочей, делает её электропроводной. Высокая диэлектрическая проницаемость воды делает её отличным универсальным растворителем твёрдых тел, газов и других жидкостей. Находясь в соприкосновении с другими веществами, вода, растворяя их, содержит в составе их компоненты.

В пресной воде содержится обычно до 1 г/л. В морской воде солей содержится до нескольких граммов на литр. В Балтийском море – 5 г/л, в Чёрном – 18 г/л, в Красном море – 40 г/л. В среднем, в одном литре воды Мирового океана содержится 34 – 35 г различных солей.

Практически в любой воде присутствуют газы, как в свободном состоянии, так и в растворённом виде. Система газ – вода изучена в настоящее время недостаточно, несмотря на то что газосодержание воды определяет её многие технические и технологические характеристики. Достаточно сказать, что ещё не разработаны всеобъемлющие теории кипения воды и кавитации.

Обращает на себя внимание большой разброс величин давлений, при которых дистиллированная вода теряет сплошность и «вскипает» при понижении в ней местного давления. Разброс в одной серии экспериментов составляет несколько порядков.

Нами были проведены изменения в автоматическом режиме кавитационной прочности очищенной дистиллированной воды в течение суток через каждый час. На рис. 9.5 показаны результаты этих измерений. Исследуемая проба воды находилась в запаянном кварцевом сосуде при постоянной температуре. Относительное акустическое давление, при котором возникала кавитация, отличался по максимальному отклонению, практически в 100 раз. Внятного объяснения такого поведения воды нами, как и многими коллегами, найдено не

было. Кстати, все прочие жидкости, подвергшиеся испытаниям, как органические, так и неорганические такого разброса кавитационных характеристик не имели.

В воде достаточно хорошо растворяются такие газы, как кислород, азот, углекислый газ, сероводород. В горных речках, питающихся подземными и талыми водами, концентрация кислорода может достигать 100 мг/л.

Частицы, составляющее вещество: ионы, молекулы или атомы в большей или меньшей степени находятся в постоянном взаимодействии друг с другом, которое, собственно и определяет состояние. При относительно низких температурах частицы расположены в виде правильных геометрических фигур. Вещество находится в твёрдом состоянии, частицы совершают тепловые колебания, которые не нарушают взаимного расположения структурных элементов.

Если температуру повышать, то амплитуда колебаний начинает возрастать, т.е. увеличивается кинетическая энергия частиц. При некоторых значениях температуры энергия колебаний становится равной или превосходит энергию взаимодействия, связи при этом постоянно разрываются и снова восстанавливаются. К колебательным степеням свободы добавляются вращательные и даже поступательные. Строгая геометрическая конфигурация относительного расположения частиц нарушается.

Вещество из твёрдого состояния переходит в жидкое состояние. В этом случае говорят о фазовом переходе первого рода. Дальнейшее повышение температуры сопровождается ещё большими амплитудами колебаний частиц, в конце концов, частицы удаляются друг от друга и перестают взаимодействовать.

Вещество становится газообразным. Структурные элементы движутся исключительно поступательно «не замечая друг друга». Взаимодействие происходит только при столкновениях. При дальнейшем увеличении температуры до нескольких сот тысяч градусов энергия, которой обмениваются частицы при столкновениях, становится настолько большой, что атомы начинают терять электроны. Ядра и электроны существуют независимо друг от друга. Это состояние вещества принято называть плазмой.

Жидкости занимают промежуточное положение между твердым и газообразным состоянием. Жидкостям присущи как свойства твердых тел, так и веществ, находящихся в газовом состоянии. Как твёрдые тела, жидкости характеризуются определённым объёмом, способны образовывать поверхности раздела, обладают некоторой прочностью на разрыв, но вместе с тем, одновременно располагают свойствами типичными для газов. Жидкости не способны сохранять, подобно газам, свою форму, принимая форму сосуда. Отличительными от других состояний является текучесть и упругость жидкостей.

Структурные элементы материи (молекулы и атомы) могут участвовать одновременно в нескольких типах теплового движения, поступательном, вращательном и колебательном. Набор движений, которые совершает молекула или атом определяется числом степеней свободы. У газообразных веществ в условиях близких к нормальным молекулы или атомы характеризуются тремя поступательными степенями свободы. Структурные элементы веществ, находящихся в твёрдом состоянии вследствие значительных сил межмолекулярного взаимодействия совершают только колебательные движения вокруг положения равновесия.

Полная упорядоченность структуры твёрдого состояния материи и абсолютный беспорядок её газообразного состояния являются крайними, посередине располагается вещество «в

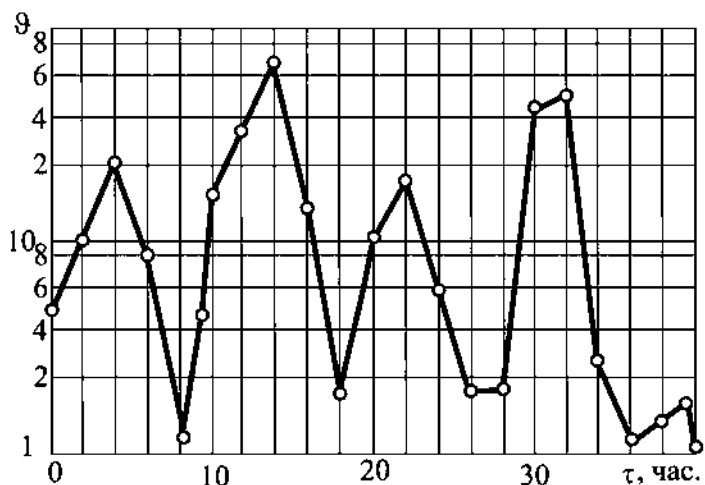


Рис. 9.5. Изменение относительного акустического давления, при котором возникает кавитация в одной пробе дистиллированной воды

несколько упорядоченном беспорядке». Исследования жидкостей путём рассеяния нейтронов позволили Дж. Берналу сформулировать качественную модель поведения молекул вещества в жидком состоянии.

Вот суть этой модели. В объёме жидкости можно выделить ансамбли молекул, которые колеблются вокруг центров, образующих определённую геометрическую конфигурацию. Упорядоченные области расположены в объёме случайным образом, причём влияние отдельных упорядоченностей, друг на друга незначительно. В результате тепловых колебаний некоторые молекулы в результате разрыва связей с данным сообществом приобретают поступательные степени свободы и примыкают к другому сообществу, как бы меняя партнёров взаимодействия. Происходит внутренняя диффузия. В результате поступательного перемещения молекулы образуется нарушение геометрической упорядоченности в виде вакансии, которую часто называют «дыркой». Таким образом, в жидкости постоянно возникают и замирают вакансии.

Фазовыми превращениями первого рода называются процессы перехода вещества из одного состояния в другое. Вода как термодинамическая система может быть гомогенной или гетерогенной. К гомогенному состоянию относятся такие термодинамические системы, когда во всём исследуемом объёме имеет место постоянство химического состава и физических свойств или их монотонное (без скачков) изменение.

Гетерогенной система становится тогда, когда наряду, например, с жидкой основной фазой одновременно присутствуют другие фазы, конкурентные основной. Образование конкурентной фазы, например газообразной или парообразной может происходить не одновременно во всей жидкости, а в некоторых её локальных объёмах. В этом случае говорят о наличии гомогенных областей в гетерогенной системе или наоборот.

Каждая фаза отделяется от конкурентной поверхностью раздела, при пересечении которой практически мгновенно изменяются химические и физические характеристики вещества. Так, например, при образовании в воде конкурентной фазы в виде паровых или газовых полостей, плотность фаз отличается существенно (практически на три порядка), то же можно сказать и о других физических свойствах. Достаточно часто на практике наблюдаются ситуации, когда две конкурирующие фазы существуют одновременно, т.е. находятся в состоянии динамического равновесия. Примером такой распространённой ситуации может служить поверхность воды, контактирующая со «своим» насыщенным паром.

Физические свойства воды, как предполагают, исследователи зависят от свойств молекул воды образовывать цепочки молекул, так называемые ассоцианты. Полярность молекул воды и наличие частично не скомпенсированных зарядов обуславливает возможность соединения их в цепочки или более сложные фигуры. Дело в том, что химической формуле H_2O , строго говоря, соответствует только вода, находящаяся в парообразном состоянии. При температурах $0 - 100^\circ\text{C}$ только 1% всех молекул имеет мономерную структуру. Остальные 99% образуют ассоцианты, которые могут быть представлены химической формулой вида $(\text{H}_2\text{O})_x$. Ассоцианты возникают на основе водородных связей между ядрами водорода одних молекул и электронными неоднородностями (сгущениями) у ядер кислорода других молекул (Рис. 5.19). Этот тип ассоциативных связей имеет меньшую энергетику, чем внутримолекулярные связи. Эти связи могут разрываться в результате теплового хаотического, преимущественно колебательного движения молекул, однако с таким же успехом они могут и образовываться по следующей схеме



На рис. 9.6, в качестве примера, показана схема объединения молекул воды в наиболее вероятную тетраэдрическую конструкцию.

В настоящее время при исследованиях кавитационной прочности глубинных океанских вод обнаружены ассоциативы в виде достаточно протяжённых молекулярных линейных конструкций и кольцеобразных замкнутых форм.

Не типичность химических и физических свойств воды, т.е. их аномалия, проявляется уже на стадии сравнительного анализа элементов на уровне периодической таблицы Дмитрия Ивановича Менделеева.

Кислород (рис. 3.1) в этой таблице открывает шестую подгруппу химических элементов, в которую входят кроме него сера – S, селен – Se, теллур – Te и палладий Po. Все однокислотные соединения элементов рассматриваемой подгруппы с кислородом обнаруживают общность свойств. А вот самое, казалось бы «простое соединение» кислорода с самым «простым» химическим элементом, обнаруженным в природе, демонстрирует ярко выраженные отклонения от правил.

Самые лёгкие соединения подгруппы называются гидриды, из которых минимальная молекулярная масса у воды. Физические характеристики гидридов, впрочем, как и многих других соединений определяются положением в таблице соответствующей подгруппы. Чем легче молекулы гидрида, тем он более летуч.

По этому признаку самой летучей должна быть вода – гидрид кислорода при своей молярной массе $\mu(\text{H}_2\text{O}) \cong 18 \cdot 10^{-3}$ кг/моль, что наблюдается при явлении смачивания.

Плоскую кривую, ограничивающую контакт воды с твёрдой поверхностью называют периметром смачивания. В положении статического равновесия капли воды на твёрдой поверхности, когда положение и величина параметра смачивания не меняется состояние контакта можно охарактеризовать параметром

$$\phi = \cos \theta = \frac{\sigma_{23} - \sigma_{13}}{\sigma_{12}} = \frac{\zeta}{\sigma_{12}}, \quad (9.1)$$

где θ – краевой угол или угол смачивания, σ_{23} , σ_{13} , σ_{12} – коэффициенты поверхностного натяжения на границах раздела фаз. Условие (5.12) вытекает из рассмотрения равновесия трёх сил, приложенных к единице длины периметра смачивания и направленных перпендикулярно к нему в плоскости, касательной к соответствующей поверхности. В таблице 5.5 приведены значения краевого угла для различных случаев контакта воды с твёрдыми поверхностями

Таблица 9.1

	Температура в °С	Краевой угол
Вода – азобензол	14	77
Вода – парафин	14	106° 43'
Вода – стекло	4,4	144°
	3	148°
	4	140°
	9	139,41°
	16	139°
	18	128°

Смачиваемость поверхности жидкостью тем лучше, чем больше значение разности коэффициентов поверхностного натяжения твёрдое тело – жидкость, твёрдое тело – газ $\sigma_{23} - \sigma_{13}$. Если $\sigma_{23} > \sigma_{13} + \sigma_{12}$, то жидкость беспрепятственно растекается по твёрдой поверхности,

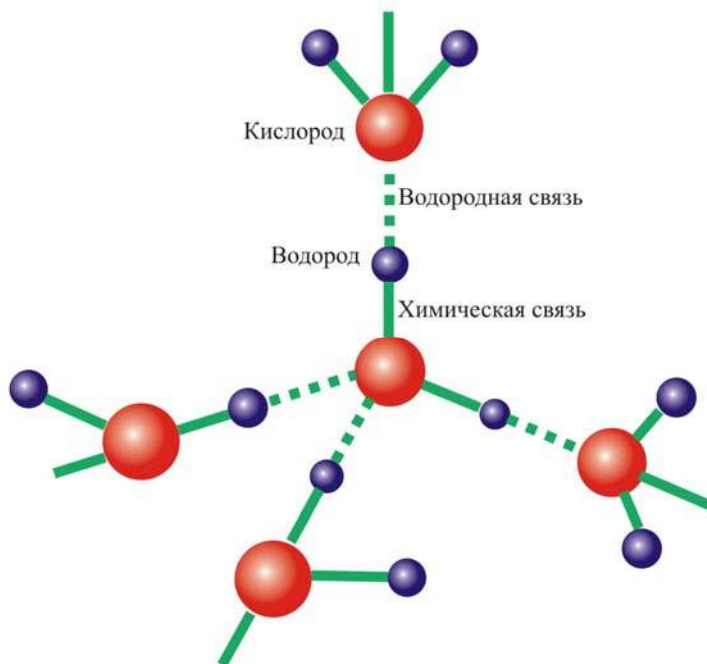


Рис. 9.6. Тетраэдрический ассоциатив молекул воды

в случае $\sigma_{13} > \sigma_{23} + \sigma_{12}$ наблюдается полное несмачивание, периметр смачивания стягивается в точку.

Применительно к капилляру условие статического равновесия столбика жидкости при его поднятии или опускании относительно поверхности на основании уравнения (3.9) можно записать следующим образом

$$mg = \pi r^2 h (\rho_L - \rho_p) = \sigma 2\pi r, \quad (9.2)$$

где ρ_L – плотность жидкости, ρ_p – плотность насыщенного пара. Коэффициент поверхностного натяжения, таким образом можно представить следующим образом

$$\sigma = \frac{1}{2} r h g (\rho_L - \rho_p). \quad (9.3)$$

Из последнего уравнения следует ещё одна комбинация величин, сохраняющая своё значение для данной жидкости

$$a^2 = \frac{2\sigma}{g\rho_L}, \quad (9.5)$$

которая называется капиллярной постоянной. Капиллярная постоянная для некоторых жидкостей имеет значения, приведенные в табл. 3.4

Таблица 9.1

Жидкость	Температура в $^{\circ}\text{C}$	Коэффициент поверхностного натяжения σ , мН/м	Капиллярная постоянная, a^2 , 10^{-4} м^2
Ртуть	18°	470	7,6
Вода	0°	76	15,41
Этиловый спирт	20°	22,03	5,89
Этиловый эфир	$25,3^{\circ}$	16,7	5,35
Бензол	$17,5^{\circ}$	29,16	6,71
Хлороформ	25°	26,2	3,73

Анализ данных таблицы 3.4 позволяет прийти к следующим заключениям. Вода уступает по способности «удерживать» поверхность только ртути, потому что только у ртути, которая является металлом, коэффициент поверхностного натяжения выше, чем у воды. Среди прочих жидкостей вода вне конкуренции и по этому параметру. Следует обратить внимание на величину капиллярной постоянной, по этой характеристике с водой может конкурировать только керосин.

Все вещества, хорошо смачиваемые водой (дерево, бумага, песок, глина и др.) непременно в своём составе имеют кислород, что даёт возможность молекулам воды реализовать свою способность генерировать дополнительные водородные связи. Вследствие высокого значения коэффициента поверхностного натяжения и способности создавать водородные связи вода обладает свойством капиллярности. При совместном рассмотрении уравнений (9.2) и (9.3), можно получить значение высоты капиллярного подъёма воды в узостях различного размера

$$h = \frac{2\sigma}{g\rho_w r}. \quad (9.6)$$

Так например, в капилляре радиусом $r = 1 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ вода поднимется на высоту $h \cong 15,2 \text{ м}$. Это свойство воды широко распространено в природе. Питание слоёв почвы, лежащих существенно выше уровня грунтовых вод, питание крон деревьев и движение крови в капиллярах живых тканей.

На рис. 9.8 приведены зависимости температур кипения и замерзания основных гидридов. Гидриды: H_2S , H_2Se и H_2Te демонстрируют фазовые свойства сообразные с логикой построения периодической таблицы Д.И. Менделеева. Вода же демонстрирует в явном виде аномальные фазовые свойства. Если продолжить мысленно фазовые кривые на рис. 9.8, то

получается, что вода должна переходить в парообразное состояние при температуре в районе -70°C , а замерзать при ещё больших отрицательных температурах, где-то около -90°C .

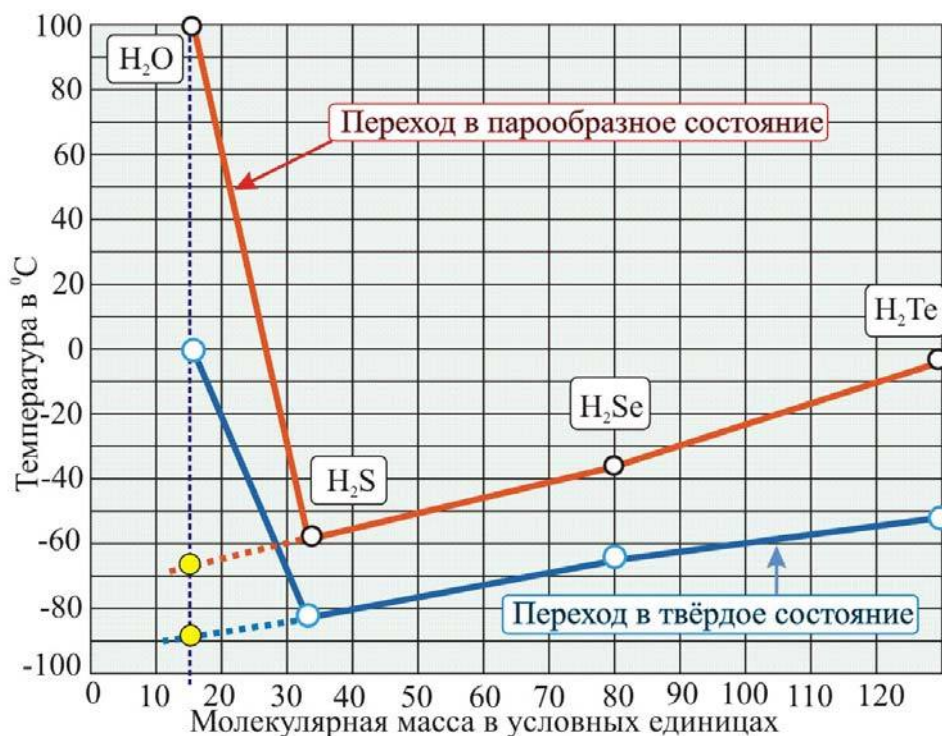


Рис. 9.8. Аномальные свойства воды

Таким образом, если бы молекулы воды укладывались в общие свойства прочих гидридов, то находилась бы в условиях Земли только в парообразном состоянии. Жидкое и твёрдое состояние в природе бы отсутствовали.

Аномальные фазовые свойства воды, как полагают исследователи, обусловлены, в частности, её свойством образовывать молекулярные комплексы. Процесс фазового перехода воды из твёрдого состояния в жидкое состояние сопровождается разрушением ассоциативных водородных связей, на что, ещё до самого перехода, окружающей средой тратится определённая энергия. Ассоциативные свойства молекул воды определяют высокие значения удельной теплоты парообразования.

Более высокие значения удельной теплоты парообразования имеют только жидкие металлы, которые в нормальных условиях ($p_0 \cong 10^5$ Па, $T_0 \cong 273$ К) присутствуют в твёрдом состоянии. Исключение составляет ртуть являющаяся жидкостью, но её удельная теплота парообразования ($r = 285$ кДж/кг), что почти на порядок меньше, чем эта характеристика у воды. Для того чтобы испарить 1 кг воды необходимо затратить 2256 кДж энергии, это в шесть раз больше, чем требуется нагреть ту же массу воды от 20°C до 100°C .

Ежесекундно с водной поверхности нашей планеты под действием излучения Солнца и внутреннего тепла Земли в атмосферу испаряется примерно $1,67 \cdot 10^7$ кг воды, которая концентрирует в себе $\cong 3,77 \cdot 10^7$ МДж энергии. Для получения такого количества энергии должны «трудиться» не менее 3770 электростанций мощностью по 1 МВт каждая.

Удельное значение энергии плавления меньше, чем энергия парообразования, но, вместе с тем выше, чем у других жидкостей. В табл. 9.2 приведены данные удельной теплоты плавления λ для некоторых распространённых жидкостей

Таблица 9.2

Вещество	λ , кДж/кг	Вещество	λ , кДж/кг
Азот	25,7	Нафталин	151
Водород	59	Парафин	150
Воск пчелиный	176	Спирт	105
Глицерин	199	Стеарин	201
Кислород	13,8	Хлор	188
Лёд	330	Эфир	113

Из приведенных в табл. 9.2 данных следует, что при замерзании 1 кг воды в окружающую среду поступает 330 кДж тела, а при таянии льда столько же поглощается. Ледяные образования природного происхождения являются поглотителями окружающего тепла, если окружающая среда имеет температуру по шкале Цельсия выше нуля.

Вода способна накапливать значительные количества тепла, что обеспечивает сглаживание резких колебаний температуры земной поверхности в различные времена года. Теплоёмкость воды в пять раз больше, чем у песка и в десять раз больше, чем у железа. Вода является основным аккумулятором и регулятором теплового режима Земли. Величина удельной теплоёмкости зависима от температуры: она уменьшается при изменении температуры от 0 до 37 °С, а затем – возрастает. Интересно, что минимальное значение теплоёмкости имеет место при температуре 36,79 °С, что совпадает с нормальной температурой человеческого тела, как и многих теплокровных живых организмов (35 – 40 °С). Ещё один минимум удельной теплоёмкости воды наблюдается при температуре -20 °С.

Как будет показано далее, все технические устройства для производства энергии, изобретенные и реализованные человеком, работают таким образом, что от их активных элементов необходимо постоянно отводить избыточное тепло. Эту роль повсеместно, начиная от двигателей внутреннего сгорания, и заканчивая атомными энергоблоками, с успехом выполняет вода. Практически все системы бытового отопления в качестве теплоносителя используют воду, которая, циркулируя по инженерным коммуникациям, отдаёт своё тепло.

Уникальные теплофизические свойства воды применяются и на бытовом уровне. Для того, чтобы овощи, хранящиеся в погребе не замёрзли при резком понижении температуры, туда ставят сосуд с водой. Температура в замкнутом объёме начнёт понижаться ниже 0 °С только после того, как весь объём воды не превратится в лёд.

Садоводы перед ожидаемым заморозком в весеннее время в период цветения плодовых деревьев интенсивно опрыскивают их водой. При замерзании плёнки воды, она отдаёт тепло соцветиям, 330 кДж с каждого килограмма замёрзшей воды.

Несколько слов необходимо сказать о плавании насекомых по поверхности воды. Некоторые виды насекомых используют значительную величину коэффициента поверхностного натяжения на границе вода-воздух для организации своего движения (рис. 9.9). Водомерки, ногохвостки и др. насекомые, имея плотность больше чем воды, тем не менее, могут держаться на её поверхности, перемещаться и даже взлетать, т.е. природа позволила им использовать свойства поверхностного слоя воды, который имеет особые свойства.

Внутренняя поверхность границы раздела вода-воздух тоже нашла своё своеобразное применение. Личинки комаров висят на границе раздела, а маленькие улитки, прудовики и катушки перемещаются по внутренней поверхности в поисках пропитания.

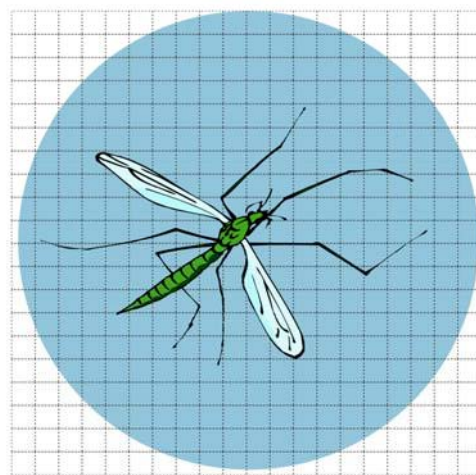


Рис. 9.9. Передвижение по поверхности воды

Утверждение о том, что вода может быть прочнее стали, на первый взгляд кажется несколько абсурдным. Вместе с тем, экспериментально установлено, что струя специально очищенной дистиллированной обезгаженной воды с поперечным сечением 1 см^2 по прочности на разрыв не уступает стали того же сечения. В монографии А.Д. Перника [20] приведена красноречивая фотография разрушения струи жидкости твёрдым телом (рис.9.10)

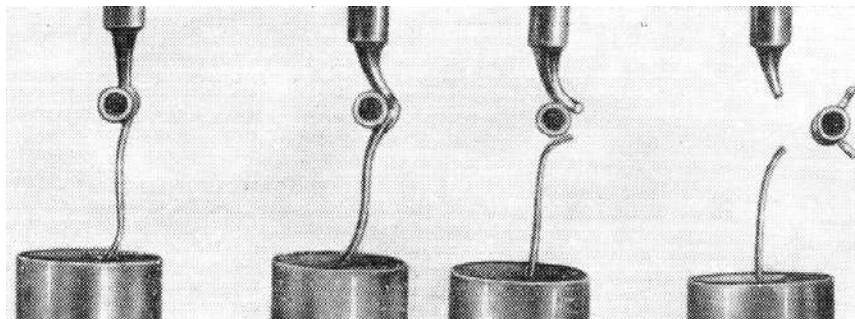


Рис. 9.10. Разрушение струи воды [74]

Люди постоянно стремятся передвигаться как можно быстрее не только по поверхности и воздуху, но и по воде. В воздухе всё шло хорошо, пока скорость летательных аппаратов не стала приближаться к скорости звука. С самолётами начали в воздухе происходить трагические странности. При некоторых скоростных режимах полёта они буквально разваливались на мелкие куски. Оказалось, что виной тому явление, которое учёные назвали – флаттер. При определённой частоте срыва вихрей с концевых элементов планера, возникал резонанс, характеризуемый высокой амплитудой колебаний деталей конструкции самолёта. Конструкторы научились бороться с этим проявлением аэродинамических сил и современные самолёты летают быстро и не впадают во флаттер.

Нечто подобное произошло, правда, с менее трагичными последствиями, и вводе при стремлении человека перемещать суда и корабли (корабли – на которых стоят пушки) всё быстрее и быстрее. Всё началось с быстроходного английского судна «Турбиния» (рис. 9.11).

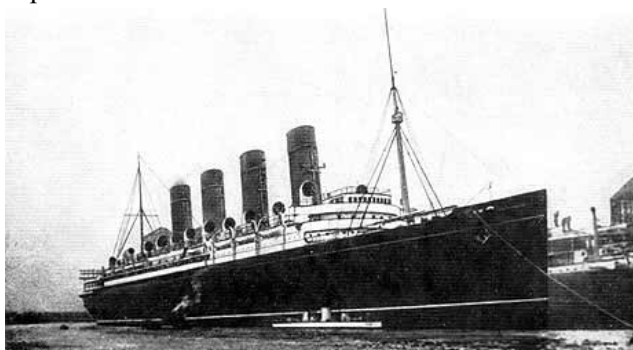


Рис.9.11. «Турбиния»

Как было показано ранее, жидкости не способны пребывать в сплошном состоянии под действием растягивающих напряжений. При некото-

рых критических значениях растягивающих напряжений, т.е. в областях пониженного, по сравнению с окружающим, давления, в жидкости образуются каверны, заполненные паром или смесью паров данной жидкости и растворёнными газами.

Учёные обратили внимание на это свойство жидкостей после не совсем удачных ходовых испытаний английского быстроходного судна «Турбиния». В 1894 г. в Англии Парсонс построил турбинное судно, мощность его силовой установки достигла рекордной по тем временам величины – 2000 л.с. В ноябре "Турбиния" (Рис. 3.28) вышла на испытания и, достигнув скорости 19,7 узлов, вместо расчетных – 30 узлов, внезапно потеряла ход. В течение года на "Турбинии" сменили 9 винтов, но ее скорость так и не достигла запланированного значения. Как выяснилось позже, причиной механического разрушения лопастей винтов стала кавитация, а скоростные параметры судна не были достигнуты из-за резкого снижения упора винтов, которые при развитой кавитации вращались в газонасыщенной воде с существенно меньшей плотностью.

Исследование повреждённых металлических поверхностей показало, что кавитационному износу подвергаются как относительно мягкие, так и высокопрочные легированные металлы (Рис.9.12). Полированные лопасти винтов за несколько часов работы в кавитационном режиме обтекания превращались в изъеденные раковинами поверхности. Поскольку кавитаци-

онному разрушению подвергались не только металлы, но и такие диэлектрические материалы как стекло, кварц, бакелит и даже алмаз, то превалирующее влияние электрохимических факторов, было подвергнуто обоснованному сомнению.

На основании многочисленных экспериментов было установлено, что основной причиной разрушений является механическое воздействие и локальные повышения температур. Кстати последний фактор во многих случаях интенсифицирует протекание химических процессов, включая эрозионные повреждения.

При наблюдениях за акустической кавитацией, возникающей при колебаниях поверхностей излучателей, было обнаружено свечение жидкости в объёмах, занятых возникающими и схлопывающимися полостями. Было предложено несколько вариантов объяснения этого эффекта. Наблюдения показали, что в момент схлопывания полостей локальная температура достигает величин порядка 10^4 К, что вызывает свечение содержимого полости, которое при столь высоких температурах находится в состоянии плазмы. Было обнаружено так же, что кавитация инициирует в воде некоторые химические реакции, не происходящие в её отсутствии, а в моменты несимметричного схлопывания полостей возникают микроструи со скоростями, превосходящими скорость звука $\cong 1500$ м/с.

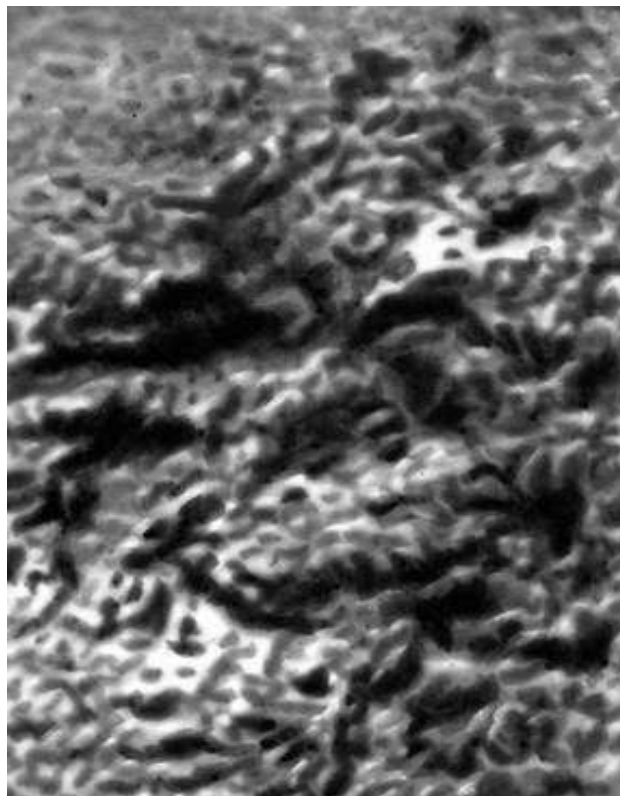


Рис. 9.12. Кавитационные повреждения судового винта

9.3. Твёрдая вода

Процесс перехода воды из жидкого состояния в твёрдое широко распространён. Образование из воды льда и снега встречается в природе, технике и технологиях, которыми пользуется человек с незапамятных времён. Существенная часть площади земного шара периодически покрывается снегом, а в ряде регионов, например в Арктике, Антарктике, Гренландии и в горах, снег и лёд наблюдаются в течение всего года. Россия в этом плане, являясь самой холодной страной, особенно хорошо знакома с этим фазовым состоянием воды.

Процесс образования льда, как и всё, что связано с водой, имеет ряд интересных особенностей. Уравнение Клапейрона – Менделеева

$$PV = \frac{m}{\mu} RT, \quad (9.7)$$

записанное для идеального газа, в более сложной форме справедливо и для жидкостей. Из него, в частности, следует, что понижение температуры при постоянном давлении должно сопровождаться уменьшением объёма. Так происходит для подавляющего большинства газообразных, жидких и твёрдых тел, кроме висмута и галлия. Вода же проявляет обратное свойство. Всем известно, что если бутылку с водой положить в морозильную камеру, то при замерзании воды она лопнет.

Если же случается так, что в области низких температур оказываются элементы систем водяного отопления, в которых находится холодная вода, то последствия замерзания, становятся совсем неприятными. Их в последнее время часто, к сожалению, показывают по телевизору. Стальные трубы и чугунные радиаторы приходят в частичную или полную негодность в результате механических повреждений.

При замерзании воды плотность льда уменьшается, а объём увеличивается на 10%, чего вполне хватает, чтобы рвать металлические конструкции. Помимо неприятностей это свойство воды люди, не зная физических тонкостей процесса, научились использовать для своих нужд. В странах северной Европы кололи монолитные каменные глыбы, заполняя накануне заморозков водой искусственные и естественные трещины. При замерзании воды от монолита откалывались куски камня, который при дальнейшей транспортировке и обработке использовался в строительстве.

На рис. 9.13 показана зависимость относительного объёма воды от температуры в окрестностях точки замерзания.

При понижении температуры до $t = 3,98\text{ }^{\circ}\text{C}$ вода, подобно всем другим веществам уменьшает, как и положено свой объём, дальнейшее же охлаждение сопровождается увеличением объёма. При $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ объём скачкообразно увеличивается на 10% от первоначального. Вода при этом превращается в лёд. Это, предположительно объясняется тем, что в области точки замерзания происходит рекомбинация ассоциативов, структура молекул воды изменяется, образуя гексагональные структуры. Гексагональные кристаллические структуры, представляющие собой симметричные шестигранники, в центре которых могут располагаться ионы, атомы или молекулы.

Каждая молекула воды соединяется водородными связями с четырьмя другими. Как говорят учёные, в фазе льда молекулы образуют ажурную конструкцию с «каналами» между фиксированными группами молекул.

Каждая молекула воды соединяется водородными связями с четырьмя другими. Как говорят учёные, в фазе льда молекулы образуют ажурную конструкцию с «каналами» между фиксированными группами молекул.

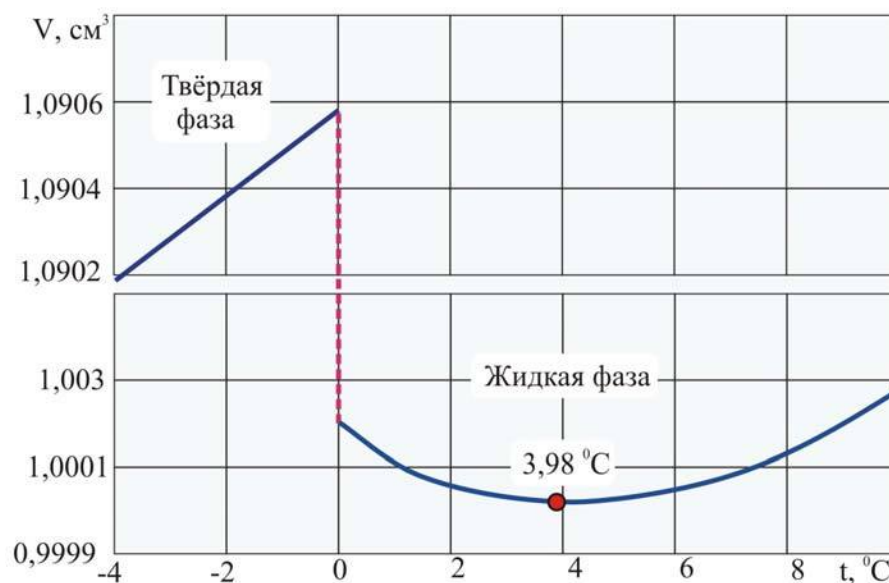


Рис. 9.13. Относительный объём воды в функции температуры

Вследствие обсуждаемой аномалии природные глубокие водоёмы не промерзают по всей глубине. Верхние слои воды, соприкасающиеся с низкотемпературной средой, охладившись до $+4^{\circ}\text{C}$, достигают максимальной плотности и, не нарушая закона Архимеда, опускаются в более глубокие горизонты, снабжая их кислородом, захваченным из атмосферы. Ушедшие с поверхности массы воды замещаются массами, поднимающимися с глубины, которые, охладившись, снова устремляются вниз. Циркуляция воды продолжается до того момента, пока вся поверхность воды не покроется слоем льда, который в дальнейшем предохраняет воду от промерзания.

Вопросами замерзания воды люди начали интересоваться давно. Знаменитый астроном Иоганн Кеплер, автор трёх основополагающих законов астрономии в 1611 г. опубликовал работу, в которой пытался объяснить разнообразие формы снежинок, падающих зимой на поверхность земли, обратив внимание читателей на преобладание «шестикратной симметрии». Молекулярная теория и кристаллография ещё не были созданы, поэтому Кеплер рассматривал задачу в лучших греческих традициях, путём построения логических умозаключений. Несмотря на отсутствие теоретической базы, Кеплер сумел обнаружить признаки симметрии и отметил их значение как для снежинок, в частности, так и для растений и живых организмов.

Интерес к снежинкам проявил и вездесущий Рене Декарт. В 1635 г. он описал формы шести лучевых и двенадцати лучевых снежинок, обратив внимание на их удивительную симметричность, которая, по его мнению, не может быть достигнута руками человека. Особенно озадачило Декарта, что такие совершенные формы рождаются в присутствии ветра, который, по идее, должен был вмешиваться в симметрию, нарушая её.

После изобретения микроскопа Роберт Гук, тот самый, что описал упругие свойства твёрдых тел в 1665 г. опубликовал результаты микроскопических исследований снежинок, показав графически их сложность и многообразие, обратив в очередной раз внимание на непонятные причины разнообразия симметричных форм. Изображения, выполненные Хооком, вызвали интерес у учёных и обывателей. После публикации материалов сотни людей стали задумываться о причинах возникновения такой красоты.



Рисунки Гука показали, что снежинки индивидуальны, как отпечатки пальцев или рисунок сетчатки глаза у человека. Несмотря на многообразие форм снежинки возможно классифицировать. Для этого нужно условиться, что снежный кристалл является наименьшей структурной единицей снежинки. В 1951 году Международная Комиссия по снегу и льду, есть оказывается и такая, приняла достаточно простую и получившую широкое распространение классификацию твердых осадков.

Согласно предложенной системе, существует семь основных видов кристаллов: пластинки, звёздчатые кристаллы, столбцы (или колонны), иглы, пространственные дендриты, столбцы с наконечником и неправильные формы. К ним предлагалось добавились еще три вида обледеневших осадков: мелкая снежная крупка, ледяная крупка и град.

Более разветвлённая классификация осадков была предложена японским физиком Укичиро Накая, который предложил выделить 41 вид снежных осадков. Предложенная им система была еще более детализирована и расширена до 80 отдельных морфологических форм метеорологами С. Магоно и К.В. Ли в 1966 г. На фотографиях, заимствованных в работе [84] приведены девять характерных форм снежинок.



Снежинки образуются, как известно, в облаках при вполне определённых режимах влажности, давления и температуры. Сферические частички переохлаждённой воды, находящиеся в метастабильном состоянии соприкасаются с мельчайшими кристалликами льда, образуя упорядоченные симметричные структуры. Микрокристаллы появляются при температурах от -12 до -16 °C, однако интенсивное кристаллообразование начинается при температурах ниже -22 °C. Обнаружено, что в облаках с температурой -41 °C ещё имеются капли переохлаждённой воды.

У поверхности льда давление насыщенных паров меньше, чем над поверхностью переохлаждённой воды. При сближении микрообъёма воды с кристалликами льда возникает диффузионный поток молекул к ледяной поверхности. Оседая на поверхности кристалла, молекулы воды увеличивают его размеры. Капли воды уменьшаются при этом в объёме, т.е. испаряются. Интенсивность диффузионного потока зависит от температуры, концентрации молекул воды и внешнего давления.

Снежный покров, образуемый снежинками, играет важную роль в процессах жизнедеятельности человека, обеспечивая влагой посевные площади и бытовые нужды человека.

Особое значение величина снежного покрова и продолжительность его пребывания на поверхности земли имеет для сельского хозяйства как с позиций сохранности от вымерзания озимых культур, так и для накопления в почве влаги.

9.4. Водные заботы человечества

Ещё одной «болезнью роста» человечества в постиндустриальную эпоху стали экологические и экономические трудности с состоянием гидросферы и особенно в части стремительно истощающихся запасов пресной воды. Поверхностные воды планеты сосредоточены в основном в Мировом океане. Около 91% всей водной массы сосредоточено в океане, общая акватория которого составляет $3,61 \cdot 10^8 \text{ км}^2$, что примерно в 2,4 раза больше поверхности суши. Если весь, имеющийся в Мировом океане объём воды распределить по всей поверхности Земли равномерно, то он покроет её слоем высотой 3000 м. Большая часть земных запасов воды солёная (97,5%), причём из 2,5% общих ресурсов пресной воды только 0,36% расположено в местах удобных для её добычи (рис. 9.14). Большая часть пресной воды находится на планете в виде снега и льда. Около 4% пресной воды находится в подземных резервуарах.

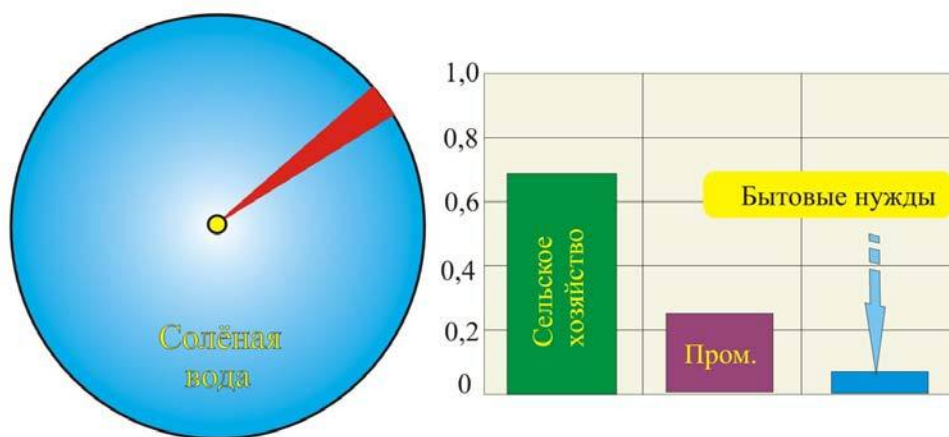


Рис.9.14. Запасы воды на Земле

В настоящее время человечество на свои нужды ежегодно использует $3,8 \cdot 10^9 \text{ м}^3$ пресной воды. При современном уровне потребления, запасов пресной воды из традиционных источников должно хватить, по прогнозам учёных, на ближайшие 30 лет. Сельскохозяйственное производство расходует на свои нужды в год 69% всей пресной воды, промышленное производство – 23%, на бытовые нужды – 6%.

В мире, как и в России потребление воды на одного человека колеблется в довольно широких пределах. Среднее потребление по отдельным регионам колеблется от 125 до 350 литров в сутки, в Санкт Петербурге – 450 литров, в Москве – 400 литров, в Париже – 500 литров, в Нью-Йорке – более 1000 литров.

По данным ООН около 60% суши, на которой проживают люди, уже теперь имеется дефицит пресной воды, удовлетворяющей санитарным нормам. Четвёртая часть населения Земли вынуждена потреблять для своих нужд опасную для здоровья пресную воду.

Самыми большими водными ресурсами на одного человека, исключая Россию, обладают следующие страны: Французская Гвиана – $8,1 \cdot 10^5 \text{ м}^3$; Исландия – $6,1 \cdot 10^5 \text{ м}^3$; Гвинея – $3,2 \cdot 10^5 \text{ м}^3$; Суринам – $2,9 \cdot 10^5 \text{ м}^3$; Конго – $2,75 \cdot 10^5 \text{ м}^3$; Папуа – Новая Гвинея – $1,66 \cdot 10^5 \text{ м}^3$; Габон – $1,33 \cdot 10^5 \text{ м}^3$; Соломоновы Острова – $1,0 \cdot 10^5 \text{ м}^3$; Канада – $9 \cdot 10^4 \text{ м}^3$; Новая Зеландия – $8,6 \cdot 10^4 \text{ м}^3$.

Список 10 стран имеющих самые маленькие запасы воды в расчете на одного жителя имеет следующий вид: Мальта – 129 м^3 ; Саудовская Аравия – 118 м^3 ; Ливия – 113 м^3 ; Мальдивская Республика – 103 м^3 ; Катар – 94 м^3 ; Содружество Багамских Островов – 66 м^3 ; Объединённые Арабские Эмираты – 58 м^3 ; Сектор Газы – 52 м^3 ; Кувейт – 10 м^3 .

Подтверждением неблагоприятной ситуации с пресной водой на нашей планете могут служить данные рис. 9.15, на котором показано изменение орошаемых площадей в пересчёте на одного жителя Земли. Максимальные поливные площади, имели место в 60-е годы, пик приходился на 1978 год, $S \cong 0,047$ Га/чел, потом они стали сокращаться из-за дефицита пресной воды.

Орошаемое земледелие сконцентрировано в азиатской части планеты, где имеют место тёплый климат и такие реки как Инд, Ганг, Янцзы, Хуанхэ, Брахмапутра. Эти реки отличаются весьма удобными для строительства плотин руслами. В Китае, например, на орошаемых землях собирается около $\cong 70\%$ зерновых культур, в Индии $\cong 50\%$, в США – 15% .

В Китае за период 1991 – 1996 гг. уровень грунтовых вод под Северо-Китайской равниной опустился в среднем на 1,5 м, а эта «плантация» даёт Поднебесной $\cong 40\%$ урожая зерновых и овощных культур. Симптом, прямо надо сказать, не из приятных.

Администрация ООН создала группу учёных, в которую вошли более тысячи учёных и специалистов, причастных к водопользованию и геоэкологическому прогнозированию. В задачи группы входила оценка настоящей ситуации и прогноз динамики запасов пресной воды на планете. Согласно распространенным в прошлом году в Лондоне данным доклада, к 2032 году в результате непродуманной хозяйственной деятельности человека существенный урон будет нанесен 70% суши Земли. Больше всего пострадают Южная Америка и Карибский регион – более 80% их территории. Через 30 лет более половины населения Земли будет страдать от нехватки воды, а 2,5% обитателей планеты будут голодать. Это станет результатом разрушительного воздействия, которое оказывает непродуманная деятельность человека на состояние мировой экосистемы.

В последнее время много разговоров в научной и околонаучной прессе, включая СМИ ведётся о глобальном потеплении и его причинах. Несмотря на то, что полной ясности с причинами и степенью потепления ещё нет, это явление планетарного масштаба окажет влияние и на водный баланс Земли.

Дело в том, что горные снега и ледники являются главным источником пресной воды примерно для 1,6 млрд. жителей нашей планеты. По прогнозам некоторых учёных через, примерно, 50 лет глобальное потепление может частично уничтожить эти источники, и миллионам людей придется искать другие источники пресной воды. Такие неутешительные прогнозы обнародовала группа американских учёных, занимающихся математическим моделированием геоэкологических процессов. Моделировалось глобальное потепление и влияние этого процесса на полную картину запасов пресной воды.

Ученые моделировали влияние уменьшения объёма снеговых шапок на реку Рейн в Европе, канадские прерии и западную часть США. Результаты говорят о множестве последствий, от сокращения грузового судоходства по Рейну до уязвимости сельского хозяйства перед засухами. Предметом исследования стали так же ледники Гималаев и Гиндукуша. Эти горы занимают третье в мире место по количеству льда, после Антарктики и Гренландии. Реки, которые они питают, обеспечивают, в общей сложности, водой не менее 50% населения Земли. Однако недавнее исследование, проведенное в Китае, показывает, что на протяжении 25 лет площадь ледников уменьшается.

Моделирование, в частности, показало, что к 2050 году водные потоки в восточной части экваториальной Африки, бассейне Ла Плата в Южной Америке и в полярных регионах

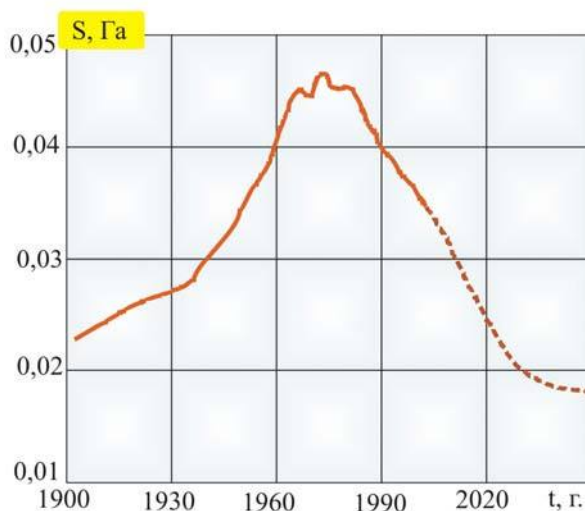


Рис.9.15. Изменение мировой площади орошаемых земель

Северной Америки и Евразии увеличатся на 10 – 40%, что связано с интенсивным таянием ледников. В Северной Африке, Южной Европе, западной части Северной Америки и на Ближнем Востоке ожидается спад уровня рек на 10 – 30%.

При рассмотрении задач, связанных с оценкой общих запасов пресной воды целесообразно ещё раз привести статистические данные о её общих запасах в гидросфере планеты (табл. 9.3).

Таблица 9.3

№	Составляющие части гидросферы	Доля составляющих гидросферы в общем балансе, %
1	Мировой океан	93,96
2	Поземные воды	4,12
3	Ледники	1,65
4	Озёра	0,019
5	Почвенная влага	0,006
6	Атмосферная влага	0,001
7	Речные стоки	0,001
8	Водохранилища	500 км ³
9	Оросительные системы	2000 км ³

Пресные воды, как явствует из таблицы, составляют совершенно незначительную часть общих запасов воды в гидросфере, основная масса воды сосредоточена в Мировом океане. При общем объёме гидросферы около $1,4 \cdot 10^9$ км³ на воды сосредоточенные, на площади материков приходится всего 6,1%, а на атмосферу – 0,1%. Вот с такими запасами предстоит в ближайшие десятилетия иметь дело человечеству.

Несмотря на весьма неравномерное распределение потребления воды между жителями отдельных регионов и госу-

дарств, вода в чистом её виде требуется всем. Тело человека в среднем на две трети состоит из воды, причёт такая пропорция наблюдается от эмбрионального состояния до физического окончания жизненного цикла. Причём отклонения имеют место только в большую сторону. Так, например, организм трёхмесячного плода состоит из воды и её соединений на 95%, у пятимесячного – на 85%, у новорожденного – 70% и у взрослого человека – не менее 65%.

Мозг человека состоит из воды на 83%, соединительные ткани – на 80%, почки – 82%, кожа – 72%, кровь – 72%, жировая ткань – 29%, скелет – 22%, зубная эмаль – 0,2% [87]. По одной из популярных версий учёных, старение организма связано с нарушением способности коллоидов, особенно белковых соединений, связывать воду. Вода, благодаря её уникальным физическим и химическим свойствам, является неперменной средой, где протекают многочисленные химические реакции, обеспечивающие выполнение организмов своих жизненных функций. Вода является неперменным участником всех биохимических процессов протекающих в живых организмах любого уровня сложности, включая человека. Можно сказать, что в живых организмах на основе воды происходит обмен веществ.

Организм взрослого человека при умеренных физических нагрузках ежедневно при опрвлении своих физиологических потребностей выделяет около 2,5 кг воды. В экстремальных условиях при высоком уровне физических нагрузок или повышенной температуре окружающей среды, выделение воды может достигать в сутки 10 кг. Все органы человеческого организма могут выполнять свои функции, как говорится, в штатном режиме, если потребление воды составляет 120 – 150 г на один кг массы тела. Баланс потребляемой организмом воды складывается из: – 1 кг жидкой пищи, – 0,5 – 0,7 кг питьевой воды, – 0,7 кг воды, содержащейся в твёрдых продуктах, – 0,3 кг воды вырабатываемой самим организмом. В организме вода синтезируется в результате реакций окисления различных веществ. При окислении, например, 0,1 кг жиров образуется 10,7 граммов воды. Этой способностью организма успешно пользуются верблюды, которые путешествуя по безводной пустыне, подпитывают свой организм водой, получаемой при окислении собственных жировых запасов.

В этой связи людям с избыточным весом рекомендуется потреблять меньшее количество воды, чтобы провоцировать организм на интенсификацию переработки жировых накоплений. Потеря организмом в короткий промежуток времени 1 – 1,5 литра воды требует немедленного пополнения, обезвоживание организма на 6% его массы вызывает негативную реакцию, повышается температура, чаще начинает биться сердце, увеличивается вязкость крови со всеми истекающими трагическими последствиями

Из приведенных выше кратких сведений, следует, что вода является прямым условием безопасности жизнедеятельности, как отдельного человека, так и сообщества в целом. Однако в настоящее время, в целом, человечество заботят совершенно другие проблемы. Достаточно посмотреть информационные выпуски новостей и аналитические программы, чтобы понять, что основное внимание уделяется состоянию мировых валютных рынков и ценам за баррель нефти. Это главные темы. Тема пресной воды мелькает время от времени среди прочих, в разряде второстепенного.

Учёные вполне обоснованно считают, что сокращение мировых запасов пресной воды в ближайшее время даст о себе знать в планетарном масштабе. Одной из основных причин возможного «водного кризиса» является постоянное увеличение её потребления. Ожидается, что увеличение в ближайшие 20 лет составит не менее 40% от нынешнего уровня. Причём причины такого «прогресса» носят вполне объективный характер: увеличение населения планеты; естественное желание улучшить качество жизни; нерациональное использование и загрязнение природных источников.

В настоящее время, среди прочих, как актуальная, обозначилась проблема динамики водных ресурсов в зависимости от хозяйственной деятельности. В 50-х годах прошлого столетия резко возросло потребление воды, причём в период с 1900 г по 1950 г за десятилетие такое увеличение составило 156 км³, а с 1950 г по 1960 г эта цифра увеличилась до 630 км³. В последующие десятилетия потребление пресной воды возрастало уже на 800 – 1000 км³ за каждые 10 лет.

Общество в последнее время начало активно реагировать на загрязнения водных поверхностей, в частности нефтепродуктами. Это отрадно. Нерациональное же использование воды публичному бичеванию пока не подвергается. А зря. Например, в Лондоне ежедневно до потребителей не доходит около миллиарда литров водопроводной воды.

А в это же самое время на Ближнем Востоке, в Иордании и Израиле каждый седьмой житель испытывает на себе дефицит пресной воды. Аналитики глобалисты уверены в том, что пока страны ОПЕК озабочены снабжением мира нефтью и уверены, что именно они определяют будущность цивилизации. В неявно выраженной форме в мире развиваются международные картели, основная перспективная цель которых – снабжение пресной водой. Надо полагать, что в ближайшее время этот бизнес будет процветать.

В ближайшее время ожидается, что в нашей стране будут предприняты массированные попытки приватизации объектов гидросферы, как это произошло с недрами. Основание так предполагать строятся на том, что скоро пресная вода будет иметь гораздо большую стоимость, чем теперь. А где появляются гипотетические возможности заработать большие деньги, там неминуемо лоббирование интересов, ссылка на мировой опыт и посулы лучезарных перспектив.

Литература

1. Телеснин Р.В. Молекулярная физика. Учеб. пособие для университетов. – М.: Выс. шк., 1973. – 360 с.
2. Голованов Я.К. Этюды об учёных. – М.: Молодая гвардия, 1970. – 288 с.
3. Голин Г.М., Филонович С.Р. Классики физической науки (с древнейших времён до начала XX в.) ; Справ. пособие. – М.: Высш. шк., 1989. – 576 с.
4. Самин Д.К. 100 великих учёных. – М.: Вече, 2003. – 592 с.
5. Гершензон Е.М., Малов Н.Н., Мансуров А.Н. Молекулярная физика. – М.: Издательский центр «Академия», 2000. – 272 с.
6. <http://n-t.ru/tp/in/sts.htm>
7. Ландау Л.Д., Китайгородский А.И. Физика для всех. Молекулы. – М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1982. – 208 с.
8. Марио Льюэци. История физики. – М.: Мир, 1970. – 464 с.
9. Смородинский Я.А. Температура. – М.: Главная редакция физико-математической литературы, 1981. – 160 с.
10. Сивухин В.Д. Общий курс физики. Учеб. пособие: Для вузов. В. 3 т. Т. II. Термодинамика и молекулярная физика. – М.: Физматлит; Изд-во МФТИ, 2003. – 576 с.
11. Кузмичёв В.Е. Законы и формулы физики. – Киев: Наукова думка, 1989. – 864 с.
12. Колосовский Н.А. Термодинамика. – Л. Госхимтехиздат, 1932. – 446 с.
13. Калашников Н.П., Смондырев М.А. Основы современного естествознания. Ч. 2: Основы молекулярно-кинетической теории и термодинамики: Учебное пособие. – М.: МАСИ, 1995. – 133 с.
14. Савельев И.В. Курс общей физики: Учеб. пособие: Для вузов. В 5 кн. Кн. 3. Молекулярная физика и термодинамика. – М.: Наука. Физматлит. 1988. – 208 с.
15. <http://pm.far-for.net/>
16. <http://www.bigpi.biysk.ru/encicl/articles/04/1000426/1000426A.htm>
17. Алексеев Г.Н. Энергия и энтропия. – М.: Знание, 1978. – 192 с.
18. Несис Е.И. Кипение жидкостей. – М.: Наука, 1973. – 280 с.
19. Несис Е.И. Кипение жидкостей // Успехи физических наук. Том 87, вып. 4. С. 615 – 653.
20. Перник А.Д. Проблемы кавитации. 2-е изд. – Л.: Судостроение, 1966. – 439 с.
21. Ильичёв В.И. Статистическая модель возникновения и протекания гидродинамической кавитации и акустогидродинамические явления// Тезисы докладов III Всесоюзной школы-семинара по статистической гидроакустике. –М.:АКИН АН СССР, Вып. 4. – 1972. – С. 77 – 108.
22. Веселков А.Н., Черемисин А.И., Черепанцев С.Ф. Учёт особенностей микроструктуры воды при оценке её прочности // Прикладная акустика. Вып. IV. –Таганрог: ТРТИ, 1976. – С. 175 – 179.
23. Двайер О. Теплообмен при кипении жидких металлов. – М.: Мир, 1960. – 516 с.
24. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. – М.: Физматгиз, 1959. – 567 с.
25. Исаков А.Я. Исследование условий образования конкурентной фазы в диспергированных жидкостях термоакустическим методом // Труды IV Дальневост. акуст. конф. «Акустические методы и средства исследования океана». –Владивосток: ДВНЦ АН СССР, Минвуз РСФСР, ДВПИ, 1986. –С.143 – 147.
26. Исаков А.Я. Определение концентрации и распределения по размерам парогазовых полостей термоакустическим методом // Тезисы докл. VII Всесоюзной конф. «Двухфазный поток в энергетических машинах и аппаратах». Т 2. – Л.: ГНТК Совмина СССР, НПО ЦКТИ им. И.И. Ползунова, 1985.– С. 68–71.
27. Тепло- и массообмен. Теплотехнический эксперимент: Справочник./ Под общ. ред. В.А. Григорьева и В.М. Зорина. – М.: Энергоиздат, 1982. – 512 с.