

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«СЕВАСТОПОЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ И ИНФОРМАЦИОННОЙ БЕЗОПАСНОСТИ

РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ. ПОСОБИЕ ПО РЕШЕНИЮ ЗАДАЧ

Учебно-методическое пособие
для практических занятий
по дисциплине «Молекулярная физика»
для студентов направлений подготовки 03.03.02, 44.03.05
очной и заочной форм обучения

Севастополь
СевГУ
2021

УДК 536

Рецензент:

А.А. Мосунов – доцент кафедры «Физика»,
канд. физ.-мат. наук, доцент

Составитель: О.С. Завьялова

Р31 Реальные газы. Пособие по решению задач : учебно-методическое пособие для практических занятий по дисциплине «Молекулярная физика» для студентов направлений подготовки 03.03.02, 44.03.05 очной и заочной форм обучения / Сост. О.С. Завьялова ; Министерство науки и высшего образования РФ, Севастопольский государственный университет. – Севастополь: СевГУ, 2021. – 28 с. – Текст : электронный.

Учебно-методическое пособие содержит необходимый теоретический материал и примеры, иллюстрирующие основные понятия раздела «Реальные газы» курса «Молекулярная физика. Термодинамика». Подробно рассмотрено решение типовых задач. Для итогового самоконтроля предложены тесты. Пособие рассчитано на студентов 1 курса направлений 03.03.02 «Физика» и 44.05.03 «Педагогическое образование».

УДК 536

Методические указания рассмотрены и утверждены на заседании кафедры «Физика», протокол № 2 от 9 октября 2020 г.

В авторской редакции

Изд. № 310/2020. Объем 1,75 п.л.

РИИЦМ ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет»

© ФГАОУ ВО «Севастопольский
государственный университет», 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

Глава 1. Реальные газы	4
1.1. Основные определения и законы	4
1.2. Примеры решения задач	5
Глава 2. Фазовые равновесия и переходы первого рода	11
2.1. Основные определения и законы	11
2.2. Примеры решения задач	11
Словарь терминов	19
Литература	27
Приложение	28

Глава 1. РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

1.1. Основные определения и законы

Поведение реальных газов хорошо описывается уравнением

$$PV_0 = RT \quad (\text{для моля газа}) \quad (1.1)$$

только при малых плотностях, т.е. при не слишком больших давлениях и достаточно высоких температурах. При этом предполагалось, что собственный объём молекул относительно мал и его можно не учитывать, а молекулы считать материальными точками, и что силы молекулярного взаимодействия отсутствуют.

С повышением давления и понижением температуры наблюдаются значительные отступления от уравнения (1). При больших давлениях возникает значительное сжатие и объём самих молекул становится сопоставим с объёмом газа. Например, расчёт показывает, что при $P \sim 100$ атм (10^7 Па) приблизительно 50 % объёма газа (воздуха) занято объёмом самих молекул и уже нельзя пренебрегать объёмом молекул. Кроме того, сжатие газов и сближение при этом молекул приводят к заметному проявлению сил взаимодействия молекул. Характер изменения сил взаимодействий F молекул с изменением расстояния r между их центрами показан на рис. Силы отталкивания, которые считают положительными, проявляются на меньших расстояниях, чем силы притяжения и изменение этих сил более резкое с расстоянием, чем изменение сил притяжения. С увеличением плотности газа при обычных давлениях уменьшение межмолекулярных расстояний r вызывает появление значительных сил притяжения.

Поведение реальных газов описывается уравнением состояния Ван-дер-Ваальса: для одного моля:

$$(P + a/V^2)(V - b) = RT, \quad (1.2)$$

для ν молей газа:

$$(P + a\nu^2/V^2)(V - \nu b) = \nu RT, \quad (1.3)$$

где a , b – константы, зависящие от природы газа, которые приводятся в справочниках и приложениях к сборникам задач.

Внутренняя энергия ν молей реального газа:

$$U = \nu(C_V^M \cdot T - a/V). \quad (1.4)$$

Критические параметры вещества удовлетворительно описываются уравнением Ван-дер-Ваальса и выражаются через его параметры a и b :

$$P_{кр} = a/27b^2, V_{кр} = 3b, T_{кр} = 8a/27bR. \quad (1.5)$$

1.2. Примеры решения задач

Задача 1.2.1

Один моль кислорода расширили до объема $V_1 = 1$ л до $V_2 = 5$ л при постоянной температуре $T = 280$ К. Вычислить количество поглощенного газом тепла, газ считать ван-дер-ваальсовым.

Дано: $V_1 = 1 \text{ л} = 10^{-3} \text{ м}^3$, $V_2 = 5 \text{ л} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$, $T = 80$.

Определить: Q .

Решение. Для ответа на вопрос задачи запишем первое начало, в которое входит искомая величина Q . Элементарное тепло $dQ = dU + pdV$. Тогда поглощенное газом тепло в ходе конечных превращений:

$$Q = \int dU + \int pdV \quad (1)$$

Согласно (6.3), внутренняя энергия реального газа:

$$U = C_V^M \cdot T - a/V$$

или

$$dU = C_V^M \cdot dT + \frac{a}{V^2} \cdot dV,$$

а давление p

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}.$$

Подставим полученные выражения в (1), тогда:

$$Q = C_V^M \int dT + \int_{V_1}^{V_2} \frac{a}{V^2} dV + \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right) dV.$$

Первый интеграл равен нулю, так как процесс идет при постоянной T . Из второго и третьего интегралов получим:

$$Q = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V-b} = RT \cdot \ln \frac{V_2-b}{V_1-b} = 3,8 \text{ кДж}.$$

Задача 1.2.2

Найти для газа Ван-дер-Ваальса уравнение адиабаты в переменных (T, V) , если известна его теплоемкость при постоянном объеме C_V .

Решение. Для решения задач подобного рода в качестве исходного соотношения используется первое начало в дифференциальной форме $dQ = dU + pdV$.

В адиабатическом процессе $\delta Q = 0$, поэтому:

$$dU + p \cdot dV = 0. \quad (1)$$

По условию задачи необходимо найти уравнение процесса в координатах (T, V) , поэтому выразим dU и p через эти переменные. Как следует из предыдущей задачи:

$$dU = C_V \cdot dT + \frac{a}{V^2} \cdot dV$$

и

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}.$$

Подставляя эти выражения в (1), получим:

$$C_v \cdot dT + \frac{a}{V^2} \cdot dV + \frac{RT}{V-b} dV - \frac{a}{V^2} \cdot dV = 0.$$

Разделим переменные в этом выражении и проинтегрируем:

$$\begin{aligned} \frac{C_v}{R} \cdot \frac{dT}{T} + \frac{dV}{V-b} &= 0, \\ \frac{C_v}{R} \int \frac{dT}{T} + \int \frac{dV}{V-b} &= 0, \end{aligned}$$

тогда:

$$\frac{C_v}{R} \cdot \ln T + \ln(V-b) = \text{const}.$$

После потенцирования получим:

$$T(V-b)^{R/C_v} = \text{const}.$$

Задача 1.2.3

Определить для газа Ван-дер-Ваальса разность $C_p^M - C_v^M$ и показать, что в критическом состоянии $(C_p^M - C_v^M)$ стремится к бесконечности.

Анализ и решение. Общее выражение, связывающее две теплоемкости:

$$C_p - C_v = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (1)$$

Согласно (6.3),

$$U = C_v T - a/V,$$

тогда:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = a/V^2. \quad (2)$$

Затруднения вызывает расчет $(\partial V / \partial T)$. Если выразить V из . через p и T , то придется решать кубическое уравнение относительно V , что не является рациональным решением. Поэтому воспользуемся математическим соотношением:

$$(\partial V / \partial T)_p = 1 / (\partial T / \partial V)_p.$$

Из (6.1) $T = \frac{1}{R} \left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V-b)$, и взятие частной производной $(\partial T / \partial V)_p$ не представляет особого труда:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p &= \frac{1}{R} \left[-\frac{2a}{V^3} (V-b) + \left(p + \frac{a}{V^2} \right) \right] = \\ &= \frac{1}{R} \left[\frac{-2a(V-b)}{V^3} + \frac{RT}{V-b} \right] = \frac{1}{R} \frac{RT \cdot V^3 - 2a(V-b)^2}{V^3(V-b)} \end{aligned} \quad (3)$$

Подставим (3.2) и (3.3) в (3.1) для 1.моля газа:

$$C_p^M - C_v^M = \left(p + \frac{a}{V^2} \right) R \frac{V^3(V-b)}{RTV^3 - 2a(V-b)^2}.$$

Стоящее в числителе выражение $\left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V-b) = RT$, тогда:

$$C_p^M - C_v^M = R / \left(1 - \frac{2a(V-b)^2}{RTV^3} \right).$$

Для ответа на второй вопрос задачи воспользуемся условием, определяющим критическое состояние вещества $(\partial p / \partial V)_T|_{кр} = 0$. Соотношение (1) также справедливо для этого состояния. Проанализируем его. Выражение, стоящее в квадратных скобках $p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \left(p + \frac{a}{V^2} \right)_{кр}$ отлично от 0 и ∞ и, согласно (6.1), $\frac{R \cdot T_{кр}}{V_{кр} - b} \neq 0$. Значит к бесконечности может стремиться только второй сомножитель $(\partial V / \partial T)_p$. Для его оценки воспользуемся соотношением, полученным в курсе математического анализа. Если три независимых переменных (x, y, z) связаны соотношением $f(x, y, z) = 0$, то для их частных производных справедливо выражение:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1 \quad (4)$$

Интересующие нас переменные (p, V, T) связаны между собой уравнением состояния Ван-дер-Ваальса, поэтому, согласно (4),

$$(\partial p / \partial V)_T (\partial V / \partial T)_p (\partial T / \partial p)_V = -1,$$

откуда:

$$(\partial V / \partial T)_p = -1 / [(\partial p / \partial V)_T \cdot (\partial T / \partial p)_V].$$

Однако в критической точке $(\partial p / \partial V)_T|_{кр} = 0$, тогда $(\partial T / \partial p)_V|_{кр} \neq 0$, поэтому $(\partial V / \partial T)_p|_{кр} \rightarrow \infty$ и, следовательно, $(C_p - C_v)|_{кр} \rightarrow \infty$, что справедливо и для 1 моля газа, т.е. $(C_p^M - C_v^M)|_{кр} \rightarrow \infty$.

Задача 1.2.4

Прохождение газа через пористую перегородку в теплоизолированной трубе сопровождается расширением и изменением температуры газа (эффект Джоуля - Томпсона). Если до расширения газ считать ван-дер-ваальсовым, а после расширения – идеальным, то изменение температуры газа:

$$\Delta T = T_2 - T_1 = \frac{1}{C_p} \left(\frac{R \cdot T_1 \cdot b}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1} \right).$$

Получить это выражение и найти приращение ΔT водорода и азота, если в начальном состоянии при $T_1 = 300$ К их молярный объем $V_1 = 0,1$ л/моль.

Анализ и решение. Как известно в эффекте Джоуля - Томпсона энтальпия H газа до (H_1) и после (H_2) расширения останется постоянной, т.е.

$$H_1 = H_2 \text{ или } U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2. \quad (1)$$

Для простоты положим, что имеется 1 моль газа. Выразим в (4.1) U_1 , p_1 , U_2 и $(p_2 \cdot V_2)$ через известные величины.

Так как в состоянии «1» – газ реальный, то $U_1 = C_V^M T_1 - a/V$, а p_1 из уравнения $p_1 = \frac{RT_1}{V_1 - b} - \frac{a}{V_1^2}$. В состоянии «2» газ подчиняется идеальным законам (газ сильно расширен, поэтому это предположение и физически обосновано), откуда $U^2 = C_V^M \cdot T_2$ и $p_2 V_2 = RT_2$. Для простоты предположим, что C_V не зависит от температуры и для теплоемкостей справедлив закон Майера $C_p^M - C_V^M = R$. Подставляя выражения для U_1 , p_1 , U_2 и $(p_2 \cdot V_2)$ в (4.1), получим:

$$C_V^M T_1 - \frac{a}{V_1} + \frac{RT_1 V_1}{V_1 - b} - \frac{a V_1}{V_2} = C_V^M T_2 + RT_2$$

или

$$C_V^M T_1 - \frac{2a}{V_1} + \frac{RT_1}{V_1 - b} \cdot V_1 = C_p^M \cdot T_2. \quad (2)$$

Заменим V_1 в третьем слагаемом (4.2), используя (6.1), а именно:

$$V_1 = \frac{RT_1}{p + a/V_1^2} + b,$$

тогда:

$$C_V^M \cdot T_1 - \frac{2a}{V_1} + \frac{R \cdot T_1}{(V_1 - b)} \cdot \left(\frac{R \cdot T_1}{p + a/V_1^2} \right) + \frac{RT_1 b}{V_1 - b} = C_V^M T_1 + RT_1 + \frac{RT_1 b}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1} = C_p^M \cdot T_2$$

или

$$C_p^M T_1 + \frac{RT_1 b}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1} = C_p^M \cdot T_2,$$

откуда:

$$\Delta T = T_2 - T_1 = \frac{1}{C_p^M} \left(\frac{RT_1 b}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1} \right).$$

Подсчитаем ΔT для водорода и азота, заменив C_p . Из предыдущих задач известно, что $C_p = gR/(g - 1)$, тогда:

$$\Delta T = \frac{g - 1}{g} \left(\frac{T_1 b}{V_1 - b} - \frac{2a}{RV_1} \right) \quad (3)$$

Из условий задачи $V_1 = 0,1$ л/моль. $T_1 = 300$ К, из таблиц известно, что для водорода $\gamma = 1,41$, $a = 0,024$ Па·м⁶/моль², $b = 27 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, для азота $\gamma = 1,40$, $a = 0,137$ Па·м⁶/моль², $b = 39 \cdot 10^{-6}$ м³/моль. Подставляя эти значения в (3), получим для водорода $\Delta T = 15$ К, для азота $\Delta T = -39$ К, т.е. в результате расширения газа в эффекте Джоуля - Томпсона водород при комнатной температуре нагревается, а азот – охлаждается, что подтверждено экспериментально.

Задача 1.2.5

Получить соотношения, связывающие критические параметры одного моля вещества.

Решение. Критическое состояние вещества описывается уравнением Ван-дер-Ваальса. Запишем его для одного моля через критические параметры:

$$\left(p_{кр} + \frac{a}{(V_{кр}^M)^2} \right) (V_{кр}^M - b) = R \cdot T_{кр} . \quad (1)$$

Заменим постоянные a и b через критические параметры, используя соотношения $b = V_{кр}^M / 3$, $a = 3(V_{кр}^M)^2 \cdot p_{кр}$. Подставляя их в (1), получим:

$$p_{кр} V_{кр}^M = \frac{3}{8} R T_{кр} \quad (2)$$

Задача 1.2.6 (демонстрационный опыт по критическому состоянию).

В ампулу объемом $V = 3 \text{ см}^3$ наливается эфир (плотность $\rho = 0,71 \text{ г/см}^3$). Ампула запаивается и эфир нагревается до $T_{кр} = 194^\circ\text{С}$. Какой первоначальный объем V_0 должен занимать в ампуле эфир, чтобы при нагревании он перешел в критическое состояние. Критическое давление эфира $p_{кр} = 35,5 \text{ атм}$.

Дано: $V = 3 \text{ см}^3 = 3 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$, $\rho = 0,71 \text{ г/см}^3 = 7 \cdot 10^2 \text{ кг/м}^3$, $T_{кр} = 194^\circ\text{С} = 467 \text{ К}$, $p_{кр} = 35,5 \text{ атм}$.

Определить: V_0 .

Решение. Для перехода вещества при нагреве в критическое состояние необходимо, чтобы в ампуле при этом плотность эфира соответствовала критическому состоянию, т.е. $\rho = \rho_{кр}$.

По определению плотности, что справедливо и для критического состояния:

$$\rho_{кр} = m/V , \quad (1)$$

где m – масса эфира в ампуле. Но $m = \rho \cdot V_0$, а $\rho_{кр} = M/V_{кр}^M$, тогда (1) будет иметь вид:

$$M/V_{кр}^M = \rho V_0/V , \quad (2)$$

где M – молярная масса эфира. Используя соотношение (2) предыдущей задачи, выразим $V_{кр}^M$ через параметры $p_{кр}$, $T_{кр}$, данные в задаче, т.е. $V_{кр}^M = 3RT_{кр}/8p_{кр}$. Подставляя его в (2) данной задачи, получим:

$$V_0 = V \frac{8 \cdot M \cdot p_{кр}}{3 \cdot R \cdot \rho \cdot T_{кр}} = 0,8 \text{ см}^3 .$$

Задача 1.2.7

На какую величину возросло бы давление воды на стенки сосуда, если бы исчезли силы притяжения между ее молекулами?

Решение. При выводе уравнения Ван-дер-Ваальса было показано, что уменьшение давления на стенки сосуда за счет взаимного притяжения молекул равно a/V_M^2 , где V_M – мольный объем вещества, вне зависимости от его состояния. Поэтому, если бы исчезли силы притяжения между молекулами, то дополнительное давление, возникшее в результате этого, $\Delta p \approx a/V_M^2$. Так как для воды $a = 0,554 \text{ Па} \cdot \text{м}^6/\text{моль}^2$, $V_M = M/\rho$ (M – молярная масса, ρ – плотность), то:

$$\Delta p \approx \frac{a \rho^2}{M^2} \approx 1,7 \cdot 10^4 \text{ атм}.$$

(Особое внимание в этой задаче обратите на размерность входящих в формулу величин! Согласуйте их между собой! Следует отметить, что в задачах, где используется уравнение Ван-дер-Ваальса, постоянные a и b могут даваться в различных системах единиц, поэтому будьте внимательны при расчетах.)

Глава 2. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ПЕРЕХОДЫ ПЕРВОГО РОДА

2.1. Основные определения и законы

Массы жидкой ($m_{\text{ж}}^B$) и газообразной ($m_{\text{г}}^B$) фаз в двухфазной системе, характеризующейся точкой B на p, V -диаграмме при температуре T , определяется с помощью «правила рычага» горизонтальной части изотермы этой системы (рис. 2.1).

$$m_{\text{ж}}^B \cdot AB = m_{\text{г}}^B \cdot BC. \quad (2.1)$$

Изменение температуры фазового перехода T_{ϕ} первого рода ($1 \rightarrow 2$) при изменении давления определяется формулой Клайперона - Клаузиуса:

$$\frac{dT_{\phi}}{dp} = \frac{T_{\phi}(V_2' - V_1')}{L_{12}} \quad (2.2)$$

Здесь L_{12} – скрытая удельная теплота фазового перехода $1 \rightarrow 2$, V_1' и V_2' – удельные объемы вещества в фазе 1 и 2, соответственно.

Давление насыщенного пара над выпуклой поверхностью жидкости $p_{\text{НЛ}}$ есть:

$$\frac{p_{\text{НЛ}}}{p_{\text{Н-}}} = \exp\left(\frac{2Ms_{\text{ж}}}{RT r_{\text{ж}} r_{\text{ж}}}\right), \quad (2.3)$$

где M , $\sigma_{\text{ж}}$ и $\rho_{\text{ж}}$ – молекулярная масса, поверхностное натяжение и плотность жидкости, $r_{\text{ж}}$ – радиус кривизны поверхности жидкости. В случае вогнутой поверхности показатель экспоненты отрицателен.

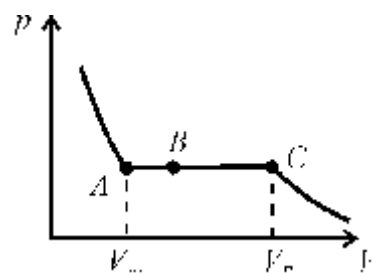


Рис. 2.1

2.2. Примеры решения задач

Задача 2.2.1

На рис. 2.2 приведена обычная изотерма вещества при температуре T . Для него известно давление насыщенного пара $p_{\text{Н}}$ при этой T , масса вещества m , удельная теплота испарения L_{12} , удельные объемы жидкости V_1' и насыщенного пара V_2' . Найти работу A_{12} и количество теплоты Q_{12} при переходе $1 \rightarrow 2$, а также приращения внутренней энергии ($U_2 - U_1$), энтропии ($S_2 - S_1$) и свободной энергии Гельмгольца ($\psi_2 - \psi_1$).

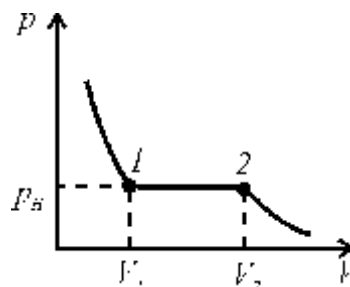


Рис. 2.2

Решение. Работа при переходе 1–2 совершается при постоянном давлении $p_{\text{Н}}$. Тогда из определения работы:

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV = p_{\text{Н}}(V_2 - V_1).$$

Но так как $V_i = V_i' \cdot m$, где $i = 1, 2$, то:

$$A_{12} = p_H \cdot m(V_2' - V_1').$$

Теплота при переходе $1 \rightarrow 2$ затрачивается на образование пара из жидкости, т.е.

$$Q_{12} = mL_{12}.$$

Первое начало термодинамики дает возможность определить изменение внутренней энергии в этом процессе:

$$U_2 - U_1 = \Delta U = Q_{12} - A_{12} = m[L_{12} - p_H(V_2' - V_1')].$$

Изменение энтропии для обратимого процесса:

$$dS = \delta Q/T.$$

Чтобы процесс был обратимый, необходимо подводить тепло малыми порциями, т.е.

$$\delta Q = L_{12} \cdot dm$$

Тогда $dS = L_{12} \cdot \frac{dm}{T}$, а интегрирование при постоянной T дает:

$$S_2 - S_1 = L_{12} \cdot m/T.$$

Изменение свободной энергии Гельмгольца при $T = \text{const}$ равно работе этого процесса с обратным знаком, т.е.

$$y_2 - y_1 = -A_{12} = -p_H \cdot m(V_2' - V_1').$$

Задача 2.2.2

Вещество, взятое в состоянии насыщенного пара, изотермически сжали в n раз по объему. Найти какую часть η конечного объема занимает жидкая фаза, если удельные объемы насыщенного пара и жидкой фазы отличаются в N раз, причем $N \gg n$.

Дано: $V_n \rightarrow V_n/n$, $V_n'/V_{ж}' = N \gg n$.

Определить: $h = V_{ж}^B / (V_{ж}^B + V_n^B)$.

Анализ и решение. Для решения задачи нужно изобразить изотерму процесса (рис. 2.3) и ввести дополнительные обозначения: V_n , $V_{ж}$ – объемы вещества в состоянии насыщенного пара и жидкости, соответственно, V_n' и $V_{ж}'$ – удельные объемы насыщенного пара и жидкости, $V_{ж}^B$, V_n^B – объемы жидкости и пара в точке B , которой изображается система после сжатия. Исходное состояние системы изображается точкой C .

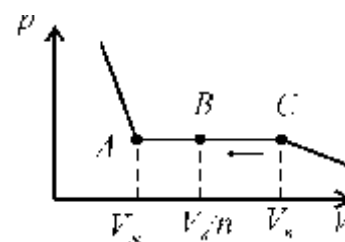


Рис. 2.3

Ясно, что для решения задачи необходимо воспользоваться «правилом рычага» (9.1), т.е.

$$m_{ж}^B \cdot AB = m_n^B \cdot BC. \quad (1)$$

Пользуясь обозначениями рисунка, выразим величины AB и BC через интересующие нас параметры объема:

$$AB = V_n/n - V_{ж},$$

обычно $V_n \gg V_{ж}$, поэтому $AB \approx V_n/n$.

$$BC = V_n - V_n/n = V_n \left(\frac{n-1}{n} \right).$$

Заменим $m_{\text{ж}}^B$ и $m_{\text{г}}^B$ через удельные объемы:

$$m_{\text{ж}}^B = \rho_{\text{ж}} \cdot V_{\text{ж}}^B = V_{\text{ж}}^B / V_{\text{ж}}',$$

аналогично:

$$m_{\text{н}}^B = V_{\text{н}}^B / V_{\text{н}}',$$

где $\rho_{\text{ж}}$ – плотность жидкости.

Подставим эти найденные значения в (1):

$$\frac{V_{\text{ж}}^B}{V_{\text{ж}}'} \cdot \frac{V_{\text{н}}}{n} = \frac{V_{\text{н}}^B}{V_{\text{н}}'} \cdot V_{\text{н}} \left(\frac{n-1}{n} \right),$$

откуда:

$$V_{\text{н}}^B / V_{\text{ж}}^B = N / (n-1).$$

Добавим к полученному равенству справа и слева единицу:

$$V_{\text{н}}^B / V_{\text{ж}}^B + 1 = N / (n-1) + 1.$$

Преобразуем его, затем «перевернем», откуда при $N \gg n$ получим:

$$\frac{V_{\text{ж}}^B}{V_{\text{н}}^B + V_{\text{ж}}^B} = h = \frac{n-1}{N+n-1} \approx \frac{n-1}{N-1}.$$

Задача 2.2.3

Уксусная кислота при атмосферном давлении плавится при 16,6 °С. Разность удельных объемов ее жидкой и твердой фаз $\Delta V' = 0,16 \text{ см}^3/\text{г}$. При изменении давления на 41 атм. точка плавления уксусной кислоты смещается на 1 К. Найти ее молярную теплоту плавления $L_{\text{ТЖ}}^M$.

Дано: $T_{\text{ф}} = 16,6 \text{ °С} = 289,3 \text{ К}$, $\Delta V' = V_{\text{ж}}' - V_{\text{т}}' = 0,16 \text{ см}^3/\text{г} = 16 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{кг}$, $\Delta T_{\text{ф}} = 1 \text{ К}$, $\Delta p = 41 \text{ атм}$.

Определить: $L_{\text{ТЖ}}^M$.

Решение. Известно, что плавление кристаллов – это фазовый переход первого рода, для которого справедливо уравнение Клайперона - Клазиуса (2.2). Для нашего случая оно запишется:

$$\frac{\Delta T_{\text{ф}}}{\Delta p} \approx \frac{T_{\text{ф}} (V_{\text{ж}}' - V_{\text{т}}')}{L_{\text{ТЖ}}}.$$

Удельная теплота плавления $L_{\text{ТЖ}}^M$ связана с молярной простым соотношением:

$$L_{\text{ТЖ}}^M = M \cdot L_{\text{ТЖ}},$$

M – молярная масса уксусной кислоты CH_3COOH . Комбинируя эти соотношения, получим:

$$L_{\text{ТЖ}}^M = M \cdot T_{\text{ф}} \cdot \Delta V' \cdot \Delta p / \Delta T_{\text{ф}} \approx 11 \text{ кДж / моль}.$$

Обратите особое внимание на величины, которые подставляются в формулу – они должны быть в одной системе единиц.

Задача 2.2.4

Найти давление насыщенного водяного пара при $t = 101$ °С. Считать пар идеальным газом.

Решение. Парообразование является фазовым переходом первого рода, поэтому для его описания применимо уравнение Клайперона-Клазиуса (2.2). Запишем его в виде зависимости изменения давления насыщенных паров от температуры парообразования, а именно:

$$\frac{dp_H}{dT_\Phi} = \frac{L_{12}}{T_\Phi (V'_n - V'_{ж})}. \quad (1)$$

Уравнение дает, к сожалению, дифференциальную зависимость $p_H(T_\Phi)$, поэтому попробуем проинтегрировать его. «Неприятным» в нем является присутствие удельных объемов V'_n и $V'_{ж}$, для которых вид температурных зависимостей неизвестен. Будем полагать $V'_n \gg V'_{ж}$, что экспериментально подтверждено, а $L_{12} = \text{const}$, что справедливо в небольшом интервале температур. В условиях задачи полагается, что насыщенный пар подчиняется законам идеального газа. Тогда для моля пара:

$$p_H \cdot V_n = R \cdot T_\Phi.$$

Но $V_n = V'_n \cdot M$, откуда:

$$V'_n = RT_\Phi / M p_H.$$

Учитывая все вышесказанное, преобразуем (1):

$$\frac{dp_H}{dT_\Phi} \approx \frac{L_{12}}{T_\Phi \cdot V'_n} \approx \frac{L_{12} \cdot M \cdot p_H}{R T_\Phi^2}.$$

Разделим переменные и проинтегрируем:

$$\frac{dp_H}{p_H} \approx \frac{L_{12} \cdot M}{R} \cdot \frac{dT_\Phi}{T_\Phi^2}$$

или

$$\ln p_H = -\frac{L_{12} \cdot M}{RT} + \text{const}. \quad (2)$$

Для определения константы интегрирования вспомним, что при $T = T_0 = 100$ °С, $p_H = p_0 = 1$ атм. Подставим эти значения в (2) и получим:

$$\ln p_0 = -\frac{L_{12} \cdot M}{RT_0} + \text{const} \quad (3)$$

Вычтем (3) из (2):

$$\ln \frac{p_H}{p_0} = -\frac{L_{12} \cdot M}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) = -\frac{L_{12} \cdot M}{R} \cdot \frac{T_0 - T}{T T_0}.$$

Из условий задачи $T \approx T_0$, поэтому:

$$p_H = p_0 \exp \left(-\frac{L_{12} M (T_0 - T)}{T^2} \right).$$

Нетрудно оценить численно значение показателя экспоненты, оно значительно меньше единицы. Поэтому экспоненту можно разложить в ряд и «оборвать» его на втором члене, т.е.:

$$p_H \approx p_0 \left(1 + \frac{L_{12} \cdot M \cdot \Delta T}{T^2} \right) \approx 1,035 \text{ атм},$$

где $\Delta T = T - T_0 = 1 \text{ К}$.

Задача 2.2.5

Лед с начальной температурой $t_1 = 0^\circ\text{С}$ в результате нагревания превратили сначала в воду, а затем в пар при $t_2 = 100^\circ\text{С}$. Найти приращение удельной энтропии системы.

Анализ и решение. Приращение энтропии в обратимом процессе записывается как:

$$\Delta S = \Delta Q/T, \quad (1)$$

где ΔQ – теплота, подводимая (или отбираемая) к системе. В данном случае теплота ΔQ состоит из трех частей:

- 1) теплоты ΔQ_1 , необходимой для расплавления льда при t_1 ,
- 2) теплоты ΔQ_2 , необходимой для нагрева воды от t_1 до t_2 ,
- 3) теплоты ΔQ_3 , необходимой для превращения воды в пар при температуре t_2 .

Таким образом:

$$\Delta Q = \Delta Q_1 + \Delta Q_2 + \Delta Q_3.$$

Поэтому приращение энтропии системы можно записать как:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3.$$

Подсчитать величины ΔS_1 и ΔS_3 не представляет труда: плавление льда происходит при постоянной температуре $t_1 = 0^\circ\text{С}$ или $T_1 = 273 \text{ К}$, как и парообразование – при $t_2 = 100^\circ\text{С}$ или $T_2 = 373 \text{ К}$.

Поэтому:

$$\Delta S_1 = L_{nl}/T_1, \quad \Delta S_3 = L_{nap}/T_2, \quad (2)$$

где L_{nl} , L_{nap} – удельные теплоты плавления льда и парообразования воды, соответственно. Если подвод тепла проводить медленно, то эти процессы обратимы и поэтому справедливо выражение (1).

Расчет приращения энтропии при нагреве воды от T_1 до T_2 не прост, так как в ходе этого процесса температура непрерывно возрастает. Запишем элементарное приращение энтропии, когда температура системы меняется от T до $T + dT$. Пусть тепло подводится очень медленно, тогда с учетом (1):

$$dS = dQ/T = C_B^{yd} \cdot dT/T,$$

где C_B^{yd} – удельная теплоемкость воды.

Отсюда полное изменение удельной энтропии при изменении температуры воды от T_1 до T_2 есть:

$$\Delta S_2 = \int_{T_1}^{T_2} C_B^{yd} \cdot \frac{dT}{T} = C_B^{yd} \cdot \ln(T_2/T_1). \quad (3)$$

Таким образом, изменение удельной энтропии системы равно:

$$\Delta S = \frac{L_{nl}}{T_1} + C_B^{yd} \cdot \ln(T_2/T_1) + \frac{L_{nap}}{T_2} = 8,6 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}.$$

Задача 2.2.6

Кусок льда массы $m_1 = 100$ г при температуре $T_1 = 273$ К поместили в калориметр, в котором находилась вода массы $m_2 = 100$ г при температуре $T_2 = 333$ К. Пренебрегая теплоемкостью калориметра, найти приращение энтропии системы к моменту установления теплового равновесия.

Дано: $m_1 = 0,1$ кг, $T_1 = 273$ К, $m_2 = 0,1$ кг, $T_2 = 333$ К.

Определить: ΔS .

Анализ и решение. Проанализируем результат процессов, протекающих в калориметре. Возможно, что 1) теплоты, которая отнимается от нагретой воды и передается льду, достаточно, чтобы расплавить весь лед и нагреть до определенной температуры θ всю воду или 2) теплоты, отнятой у воды, недостаточно для плавления всего льда. Тогда в калориметре останется часть льда, а вся вода будет иметь $T = T_1$. Поэтому оценим количество теплоты $Q_{пл}$, необходимой для плавления 100 г льда. Она равна $Q_{пл} = m_1 L_{пл} = 33300$ Дж. Тепловая энергия, которая может быть отдана 100 г воды при остывании от $T_2 = 333$ К до $T_1 = 273$ К, есть $Q_{нагр} = m_2 C_B (T_2 - T_1) = 25000$ Дж.

Сравнение показывает, что $Q_{нагр} < Q_{пл}$ и процесс идет по второму пути. Подсчитаем, какое количество льда m_1' расплавится при охлаждении воды. Нетрудно получить, что:

$$m_1' = Q_{нагр} / L_{пл} = m_2 C_B (T_2 - T_1) / L_{пл}.$$

Тогда приращение энтропии системы состоит из двух вкладов:

- 1) изменение энтропии ΔS_1 за счет плавления m_1' г льда,
- 2) изменение ΔS_2 за счет охлаждения m_2 г воды от T_2 до T_1 , т.е.

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2.$$

Величина ΔS_1 может быть рассчитана по (2) предыдущей задачи:

$$\Delta S_1 = \frac{m_1' L_{пл}}{T_1} = \frac{m_2 C_B (T_2 - T_1) L_{пл}}{T_1 L_{пл}} = m_2 C_B \left(\frac{T_2}{T_1} - 1 \right)$$

и ΔS_2 – по соотношению (3) той же задачи с учетом, что масса воды m_2 не единична, а равна m , т.е.

$$\Delta S = m_2 C_B \ln(T_1/T_2).$$

Полное приращение энтропии есть:

$$\Delta S = m_2 C_B \left(\frac{T_2}{T_1} - 1 - \ln \frac{T_2}{T_1} \right) = 9,2 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}.$$

Задача 2.2.7

Вычислить давление насыщенного водяного пара над поверхностью капли тумана с $r_1 = 10^{-5}$ см и над поверхностью микрокапли воды с $r = 10^{-7}$ см при $t = 20$ °С, когда $\sigma_{воды} = 73$ мН/м, $V_B' = 1,002$ см³/г, p_H над плоской поверхностью воды 2,33 кПа.

Решение. Известно, что мелкие капли воды обладают сферической формой, поэтому для подсчета давления насыщенного пара над ее поверхностью можно воспользоваться выражением (9.3):

$$p_{\text{НЛ}} = p_{\text{Н}^-} \exp\left(\frac{2Ms_B}{RTr_B \cdot r}\right).$$

Но так как $r_B = \frac{1}{V'_B}$, то:

$$p_{\text{НЛ}} = p_{\text{Н}^-} \cdot \exp\left(\frac{2M \cdot V'_B s_B}{RTr}\right). \quad (1)$$

Расчет экспоненциальных функций – достаточно трудоемкий процесс. Поэтому перед расчетом имеет смысл оценить величину показателя экспоненты, как указывалось в задаче 4. Если она значительно меньше единицы, то экспоненту раскладывают в ряд, причем обрывают его на втором или, в крайнем случае, на третьем члене, причем такой расчет часто превосходит точность эксперимента.

Проведенная оценка показала, что для $r = 10^{-5}$ см:

$$2MV'_B s_B / RTr \approx 1,1 \cdot 10^{-2},$$

но для микрокапли с $r = 10^{-7}$ см, это величина равна 1,1, т.е. сравнима с единицей и нужно пользоваться только выражением (1).

Таким образом, для капельки тумана:

$$p_{\text{НЛ}} \approx p_{\text{Н}^-} \left(1 + \frac{2M \cdot V'_B \cdot s_B}{RTr}\right)$$

или $p_{\text{НЛ}} - p_{\text{Н}^-} \approx 2,33 \cdot 10^3 \cdot 1,1 \cdot 10^{-2} \approx 26$ Па.

Для микрокапли с $r = 10^{-7}$ см, где содержится ~ 30 молекул воды:

$$p_{\text{НЛ}} / p_{\text{Н}^-} \approx 2,8.$$

Однако эту цифру нужно рассматривать только как оценочную, ибо (2.3) справедливо лишь для макрообъектов.

Задача 2.2.8

Найти стационарный поток пара от сферической капли жидкости радиуса a в процессе ее испарения. Известны коэффициент самодиффузии паров жидкости в воздухе D , плотность пара на большом расстоянии от капли ρ_∞ , плотность насыщенного пара ρ_H . Найти также плотность пара ρ в зависимости от расстояния r от центра капли. Влиянием кривизны поверхности жидкости в капле пренебречь.

Анализ и решение. Стационарный поток пара через любую сферическую поверхность радиуса r , концентрическую относительно поверхности капли, можно записать как:

$$q_m \cdot S_{\text{сф}} = q = \text{const}, \quad (1)$$

где q_m – плотность потока вещества, $S_{\text{сф}}$ – площадь поверхности сферы радиуса r .

Величина q_m рассчитывается по закону Фика (8.3):

$$q_m = -D \frac{\partial r}{\partial r}, \text{ а } S_{c\phi} = 4\pi r^2$$

и условие (1) становится:

$$q = -D \frac{\partial r}{\partial r} \cdot 4\pi r^2 = \text{const}.$$

Так как $q = \text{const}$, то в полученном дифференциальном уравнении можно провести разделение переменных и проинтегрировать его:

$$dr = -(q/4\pi D) \cdot \frac{dr}{r^2}$$

или

$$r = q/4\pi D r + \text{const}.$$

Из условия, что при $r \rightarrow \infty$, $\rho = \rho_\infty$, нетрудно определить постоянную, в результате чего:

$$r = (q/4\pi D r) + r_\infty, \quad (2)$$

откуда поток:

$$q = 4\pi D \cdot r(r - r_\infty). \quad (3)$$

Однако по условию задачи требуется выразить поток пара в виде функции радиуса капли a . Для этого воспользуемся условием, что на поверхности капли, т.е. при $r = a$, плотность пара $\rho = \rho_H$. Подставляя эти величины в (3), получим:

$$q = 4\pi D \cdot a(r_H - r_\infty). \quad (4)$$

Затем, приравнивая правые части уравнений (3) и (4), найдем зависимость плотности пара ρ от расстояния r от центра капли:

$$r = \frac{a}{r}(r_H - r_\infty) + r_\infty.$$

СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ

АБСОЛЮТНАЯ ТЕМПЕРАТУРА (термодинамическая температура) – это температура, введенная в 1848 г. английским физиком Томсоном (Кельвином) и связанная с температурой по шкале Цельсия соотношением $T = (t + 273,15 \text{ } ^\circ\text{C}) \text{ K}/^\circ\text{C}$. Измеряется в кельвинах (К). Отсчитывается от абсолютного нуля и для всех обычных тел положительна: $T > 0$.

АДИАБАТИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС (адиабатный процесс) – это модель термодинамического процесса, происходящего в системе без теплообмена с окружающей средой. Линия на термодинамической диаграмме состояний системы, изображающая равновесный (обратимый) адиабатический процесс, называется адиабатой.

АМОРФНОЕ СОСТОЯНИЕ – это твердое некристаллическое состояние вещества, характеризующееся изотропией физических свойств и отсутствием определенной температуры плавления. При повышении температуры аморфное вещество (стекло, многие пластмассы) размягчается и переходит в жидкое состояние постепенно. При продолжительном воздействии с малой силой аморфные тела, подобно жидкостям, обнаруживают текучесть.

АНИЗОТРОПИЯ твердых тел – это зависимость физических свойств твердого тела от направления внутри него. Все кристаллы анизотропны (по разным направлениям в кристалле различны механическая прочность, теплопроводность, электропроводность и т. п.). Поликристаллические материалы, состоящие из огромного числа случайно ориентированных мелких монокристаллов, в обычных условиях в целом изотропны.

ВАКУУМ – среда, содержащая газ при давлениях, существенно ниже атмосферного. При глубоком (высоком) вакууме в сосуде размером $d = 10 \text{ см}$ число молекул, приходящихся на 1 см^3 , составляет порядка 10^{10} молекул и молекулы сталкиваются со стенками сосуда чаще, чем друг с другом.

ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВСКИЙ ГАЗ – это модель реального газа, в котором учитываются размеры молекул и их взаимодействие друг с другом.

ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ (U) – энергия физической системы, зависящая от ее внутреннего состояния. Внутренняя энергия включает кинетическую энергию хаотического (теплого) движения микрочастиц системы (молекул, атомов и т. д.) и потенциальную энергию взаимодействия этих частиц друг с другом. Внутренняя энергия однородных газов и жидкостей зависит от их температуры и объема.

ВТОРОЙ ЗАКОН (второе начало) ТЕРМОДИНАМИКИ

Первая формулировка (Клаузиус, 1850 г.): невозможен процесс, при котором тепло самопроизвольно переходит от тел, менее нагретых к телам более нагретым.

Вторая формулировка (Томсон, 1851 г.) невозможен круговой процесс, единственным результатом которого было бы производство работы за счет уменьшения внутренней энергии теплового резервуара.

Третья формулировка (Оствальд, 1901 г.): невозможен вечный двигатель второго рода.

Четвертая формулировка: (Клаузиус, 1865 г.): все самопроизвольные процессы в замкнутой неравновесной системе происходят в таком направлении, при котором энтропия системы возрастает; в состоянии теплового равновесия она максимальна и постоянна.

Несмотря на внешнее различие формулировок, они равноценны. Поскольку энтропия является мерой беспорядка в системе, то на основании второго закона термодинамики можно утверждать, что порядок в макроскопических системах стремится уступить место беспорядку.

В 1877 году австрийский физик Больцман дал статистическое обоснование этого закона, указав, что состояния с большей энтропией являются более вероятными. Обратные процессы характеризуются чрезвычайно малой вероятностью и потому не наблюдаются в природе.

ВЯЗКОСТЬ (внутреннее трение) – одно из явлений переноса, свойство текучих тел (жидкостей и газов) оказывать сопротивление перемещению одной их части относительно другой. В результате происходит рассеяние в виде тепла работы, затрачиваемой на это перемещение.

ДИФФУЗИЯ – самопроизвольное проникновение соприкасающихся веществ друг в друга. Причиной такого перемешивания веществ является тепловое движение их частиц. Можно рассматривать диффузию не только находящихся в телах частиц посторонних веществ, но и диффузию собственных частиц (самодиффузия). Наиболее быстро диффузия происходит в газах, медленнее – в жидкостях, еще медленнее – в твердых телах. С повышением температуры скорость диффузии возрастает.

ДЛИНА СВОБОДНОГО ПРОБЕГА – это среднее расстояние, которое проходит частица (молекула газа, атом, ион или электрон) между двумя последовательными столкновениями со встречными частицами.

ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ – это вещества, находящиеся в состоянии, промежуточном между жидким и твердым кристаллическим. Подобно жидкостям, обладают текучестью. Однако в отличие от них характеризуются анизотропией свойств, присущей обычным кристаллам. Известно несколько тысяч органических соединений, образующих жидкие кристаллы, молекулы которых имеют удлиненную или дискообразную форму. Силы взаимодействия между молекулами стремятся выстроить их в определенном порядке. При высоких температурах тепловое движение молекул препятствует установлению этого порядка. Однако при температурах ниже критической (которая у каждого вещества своя) в жидкости возникает выделенное направление, вдоль которого начинают ориентироваться оси молекул. В результате образуется жидкий кристалл с характерной анизотропией свойств.

ЖИДКОСТЬ – это агрегатное состояние вещества. Жидкости присущи некоторые свойства твердого тела (сохраняет свой объем, образует свободную поверхность, обладает определенной прочностью на разрыв) и газа (принимает форму сосуда, в котором находится). Молекулы в жидкости рас-

положены почти вплотную друг к другу, а их тепловое движение представляет собой сочетание колебательного движения около некоторых положений равновесия и происходящих время от времени перескоков молекул из одних центров колебаний в другие.

ЗАКОН АВОГАДРО – при одинаковых температурах и давлениях в равных объемах любых идеальных газов содержится одинаковое число молекул. Этот закон был сформулирован Авогадро как гипотеза для объяснения изменения давления в реакциях с участием двухатомных молекул.

ЗАКОН БОЛЬЦМАНА О РАВНОМЕРНОМ РАСПРЕДЕЛЕНИИ ЭНЕРГИИ ПО СТЕПЕНЯМ СВОБОДЫ МОЛЕКУЛ: для статистической системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия, на каждую поступательную и вращательную степени свободы приходится в среднем кинетическая энергия, равная $\frac{1}{2} k \cdot T$, а на каждую колебательную – в среднем энергия, равная $k \cdot T$.

ЗАКОН ДЖОУЛЯ – внутренняя энергия идеального газа не зависит от его объема, а зависит лишь от его температуры.

ЗАКОН МАКСВЕЛЛА О РАСПРЕДЕЛЕНИИ МОЛЕКУЛ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА ПО СКОРОСТЯМ – определяет функцию распределения молекул газа по скоростям.

ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ – это теоретическая модель газа, в которой не учитываются размеры молекул (они считаются материальными точками) и их взаимодействие между собой (за исключением случаев непосредственного столкновения). Реальные газы хорошо описываются моделью идеального газа, когда средняя кинетическая энергия их частиц много больше потенциальной энергии их взаимодействия. Так бывает, когда газ достаточно нагрет и разрежен (гелий, неон при нормальных условиях).

ИСПАРЕНИЕ – это переход вещества из жидкого состояния в газообразное (парообразование), происходящий на свободной поверхности жидкости. Вследствие теплового движения молекул испарение возможно при любой температуре. При этом с поверхности жидкости вылетают те молекулы, кинетическая энергия которых превышает работу против сил молекулярного сцепления в жидкости, т. е. наиболее быстрые молекулы. Поэтому в процессе испарения жидкость охлаждается.

Скорость испарения зависит от сорта жидкости, увеличивается с возрастанием температуры жидкости, площади ее свободной поверхности и при наличии ветра (который уносит вылетевшие из жидкости молекулы, не давая им возвращаться в жидкость).

КАПИЛЛЯР – это узкая трубка с диаметром около миллиметра и менее.

КАПИЛЛЯРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ – это явления изменения высоты уровня жидкости в капиллярах, опущенных одним концом в жидкость. Если жидкость смачивает стенки капилляра, то ее уровень в капилляре оказывается выше, чем в сообщающемся с ним широком сосуде, а если не смачивает – то ниже. Капиллярные явления играют существенную роль в водоснабжении растений, передвижении влаги в почвах и других пористых телах.

КВАЗИСТАТИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС – это модель процесса изменения параметров системы, при котором осуществляется бесконечно медленный переход системы из одного состояния в другое, так что рассматриваемую систему в любой момент времени можно считать находящейся в состоянии теплового равновесия.

Тепловое равновесие системы при квазистатическом процессе устанавливается во много раз быстрее, чем происходит изменение макроскопических параметров этой системы. Поскольку квазистатический процесс представляет собой последовательность непрерывно следующих друг за другом состояний равновесия, то иначе его называют квазиравновесным (или просто равновесным) процессом.

Квазистатическими считаются изохорные, изобарные и изотермические процессы.

КИПЕНИЕ – это процесс интенсивного парообразования, происходящий как со свободной поверхности жидкости, так и по всему объему жидкости внутри образующихся в ней пузырьков пара. Кипение начинается при температуре, когда давление насыщенного пара внутри мельчайших пузырьков воздуха (всегда имеющихся внутри жидкости) начинает превышать давление снаружи этих пузырьков (равное сумме атмосферного и гидростатического давлений). При этом пузырьки начинают расти и возросшая из-за этого архимедова (выталкивающая) сила поднимает их вверх, где они лопаются, выбрасывая пар. Температура кипения повышается с ростом внешнего давления.

КОНВЕКЦИЯ – это теплообмен в жидких и газообразных средах, осуществляемый потоками вещества. Конвекция возникает в поле силы тяжести при неравномерном нагревании среды (свободная или естественная конвекция). Нагретая часть вещества расширяется и под действием архимедовой силы перемещается вверх, уступая свое место более холодному веществу. Затем прогревается и начинает двигаться вверх следующий слой вещества и т. д. Примером такой конвекции является возникновение воздушных потоков в помещении с отопительным прибором (радиатором или печью). Аналогичный процесс происходит при нагревании снизу сосуда с жидкостью.

КОНДЕНСАЦИЯ – это переход вещества из газообразного состояния в жидкое (конденсированное). Происходит при охлаждении или сжатии газа.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ – это процесс образования кристаллов из вещества, находящегося в жидком (или аморфном) состоянии. Во время кристаллизации упорядочивается движение частиц вещества, и оно постепенно преобразуется в тепловые колебания около некоторых средних положений – узлов кристаллической решетки. Для любой химически чистой жидкости этот процесс идет при постоянной температуре – температуре кристаллизации, которая совпадает с температурой плавления данного кристалла. Кристаллизация сопровождается выделением определенного количества теплоты.

КРИСТАЛЛЫ – это твердые тела, обладающие трехмерной периодической атомной или молекулярной структурой. Обычно имеют форму правиль-

ного симметричного многогранника. Крупные одиночные кристаллы называются монокристаллами. В природе встречаются монокристаллы различных размеров – от громадных (массой до сотен кг) кристаллов кварца, флюорита, полевого шпата до мелких кристаллов алмаза и др. Отличительной особенностью кристаллических веществ являются: анизотропия монокристаллов и наличие четкой температуры плавления.

МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ – это физические величины, характеризующие макроскопическое тело (или его макроскопические части) в целом, без учета его молекулярного строения. Макроскопическими являются такие параметры, как температура, давление, объем, внутренняя энергия, энтропия и др. Иначе эти параметры называются термодинамическими.

НАСЫЩЕННЫЙ ПАР – пар, находящийся в динамическом равновесии со своей жидкостью. Под динамическим равновесием жидкости и пара понимают такое их состояние, когда число молекул, покидающих поверхность жидкости, равно числу молекул пара, возвращающихся за то же время в жидкость. Название «насыщенный» подчеркивает, что в данном объеме при данной температуре не может находиться большее количество пара.

НЕНАСЫЩЕННЫЙ ПАР – это пар, не достигший динамического равновесия со своей жидкостью. При данной температуре давление ненасыщенного пара всегда меньше давления насыщенного пара. При наличии над поверхностью жидкости ненасыщенного пара, процесс парообразования преобладает над процессом конденсации, и потому жидкости в сосуде с течением времени становится все меньше и меньше.

НЕОБРАТИМЫЙ ПРОЦЕСС – называется любой процесс, не удовлетворяющий условию обратимости.

НОРМАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ – это физические условия, определяемые атмосферным давлением равным $101\,325\text{ Па}$ и температурой $273,15\text{ К}$. **ОБРАТИМЫЙ ПРОЦЕСС** (в термодинамике) – это тепловой процесс, который может протекать как в прямом, так и в обратном направлении через те же самые промежуточные состояния. Чтобы процесс был обратимым, он должен протекать очень медленно.

ОПЫТ ЛАМЕРТА – (1929 г.) молекулярный пучок пропусклся через два вращающиеся диска с радиальными прорезями, ось вращения которых совпадала. Анализировались молекулы, прошедшие через обе прорези. При фиксированной скорости вращения дисков молекулы могут проходить через обе прорези разнесённых друг от друга дисков только тогда, когда они имеют вполне определённую скорость. Опыт Ламмерта был проведён для подтверждения распределения Максвелла.

ОПЫТ ШТЕРНА – опыт, впервые проведённый немецким физиком Отто Штерном в 1920 году. Опыт явился одним из первых практических доказательств состоятельности молекулярно-кинетической теории строения вещества. В нём были непосредственно измерены скорости теплового движения молекул и подтверждено наличие распределения молекул газов по скоростям.

ПЕРВЫЙ ЗАКОН (первое начало) **ТЕРМОДИНАМИКИ** – изменение внутренней энергии системы при переходе ее из одного состояния в другое равно сумме работы внешних сил и количества теплоты, переданного системе.

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ – это явление, проявляющееся в стремлении поверхности жидкости к уменьшению своей площади. Объясняется тем, что любая молекула, находящаяся на поверхности жидкости, притягивается молекулами, находящимися внутри жидкости. Под действием этих сил молекулы с поверхности жидкости уходят внутрь жидкости, и число молекул, находящихся на поверхности, уменьшается до тех пор, пока площадь свободной поверхности жидкости не достигнет минимально возможного значения. Явление уменьшения поверхности жидкости выглядит таким образом, будто жидкость покрыта тонкой растянутой упругой пленкой, стремящейся к сокращению.

ПОЛИКРИСТАЛЛ – это агрегат мелких монокристаллов различной ориентации (кристаллических зерен). Большинство твердых тел (минералы, металлы, сплавы, керамики и др.) имеют поликристаллическое строение. В поликристаллах не проявляется анизотропия свойств, характерная для монокристаллов. О кристаллическом строении таких тел судят по наличию определенной температуры плавления, при которой происходит резкий переход тела в жидкое состояние.

ПОЛИТРОПНЫЙ ПРОЦЕСС – термодинамический процесс, во время которого удельная теплоёмкость газа остаётся неизменной. Все известные изопроцессы являются предельными случаями политропного процесса.

СМАЧИВАНИЕ – это явление, проявляющееся в большем или меньшем растекании жидкости по поверхности твердого тела. Смачивание приводит к искривлению поверхности жидкости у поверхности твердого тела, определяет форму капли на твердой поверхности и характер движения жидкости в капиллярах.

ТВЁРДОЕ ТЕЛО – это агрегатное состояние вещества, характеризующееся стабильностью формы и тепловым движением атомов в виде малых колебаний вокруг положений равновесия. Различают кристаллические и аморфные твердые тела. В аморфных телах атомы колеблются вокруг хаотически расположенных точек, упорядоченность которых наблюдается лишь на расстояниях, сравнимых с межатомными. В кристаллах периодичность в расположении этих точек наблюдается для сколь угодно отдаленных атомов.

ТЕМПЕРАТУРА – это скалярная физическая величина, характеризующая состояние теплового равновесия макроскопической системы и интенсивность теплового движения ее частиц. Температура всех тел, находящихся в состоянии теплового равновесия, одинакова. При контакте тел с разной температурой энергия переходит от тела с большей температурой к телу с меньшей температурой. Температура является одним из макроскопических из одного или нескольких атомов.

Температуру измеряют с помощью приборов, называемых *термометрами*. Действие этих приборов основано на явлении зависимости от температуры таких макроскопических величин, как объем, давление, электрическое сопротивление и др.

ТЕПЛОВОЕ РАВНОВЕСИЕ – это состояние системы, при котором ее макроскопические параметры с течением времени не меняются. При тепловом равновесии прекращаются все процессы, связанные с изменением этих параметров: не меняются объем и давление, не происходит теплообмен, отсутствуют взаимные превращения газов, жидкостей и твердых тел, прекращаются химические реакции, диффузия и т. д. Состояние теплового равновесия системы характеризуется одинаковой для всех частей этой системы температурой. Согласно нулевому началу термодинамики любая изолированная макроскопическая система рано или поздно приходит в состояние теплового равновесия и самопроизвольно выйти из него уже не может.

ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ – это изменение размеров тела в процессе его нагревания. Большинство тел в процессе нагревания расширяется, но существуют и исключения. Например, вода при изменении температуры от 0 до 4 °С при атмосферном давлении сжимается. В процессе увеличения линейных размеров тела меняется и его объем (объемное расширение). В пределах небольшого интервала температур можно говорить об изменении длины и объема тел пропорционально температуре и ввести линейный коэффициент расширения.

ТЕПЛОПЕРЕДАЧА – это теплообмен между двумя теплоносителями (жидкими или газовыми средами), осуществляющийся через разделяющую их твердую стенку или через поверхность раздела между ними.

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ – это теплообмен, при котором осуществляется непосредственная передача энергии от частиц (молекул, атомов или электронов) более нагретой части тела, к частицам его менее нагретой части. При теплопроводности само вещество не перемещается от одного конца тела к другому; перенос энергии происходит в результате взаимодействия частиц, обладающих большей энергией, с соседними частицами, обладающими меньшей энергией, и так далее вдоль всего тела, пока температура всех его частей не сравняется. Различные тела имеют разную теплопроводность. Большую теплопроводность (обусловленную движением и взаимодействием свободных электронов) имеют металлы, особенно серебро и медь. У жидкостей теплопроводность невелика. У газов теплопроводность еще меньше, так как молекулы их находятся далеко друг от друга и передача энергии от одной молекулы к другой затруднена.

ТОЧКА РОСЫ – это температура, до которой нужно, не меняя давления, охладить водяной пар в воздухе, чтобы он стал насыщенным. Начиная с этой температуры, охлаждение воздуха сопровождается появлением капелек росы, влаги на окнах и т. д. Парциальное давление водяного пара при температуре, большей точки росы, совпадает с давлением насыщенного пара в точке росы.

При температуре воздуха, равной точке росы, относительная влажность воздуха составляет 100 %.

ТРЕТИЙ ЗАКОН (третье начало) **ТЕРМОДИНАМИКИ** – абсолютный нуль температуры недостижим. К абсолютному нулю можно лишь асимптотически приближаться, никогда не достигая его.

ТРОЙНАЯ ТОЧКА – это состояние теплового равновесия, при котором вещество одновременно может находиться в твердом, жидком и газообразном состояниях. Тройной точке воды соответствует давление 611 Па и температура 0,01 °С (или 273,16 К).

ФЛУКТУАЦИИ – это случайные отклонения физических величин от их средних значений.

ЧИСЛО СТЕПЕНЕЙ СВОБОДЫ МОЛЕКУЛЫ – это число независимых переменных (координат), которые полностью определяют положение системы в пространстве. У одноатомного газа три степени поступательного движения ($i = 3$). У двухатомного газа пять степеней свободы ($i = 5$): три поступательных и два вращательных. У трехатомной и многоатомной нелинейной молекулы шесть степеней свободы ($i = 6$): три поступательных и три вращательных. Естественно считать, что жесткой связи между атомами не существует. Поэтому необходимо учитывать для реальных молекул также степени свободы колебательного движения.

При любом числе степеней свободы данной молекулы три степени свободы всегда поступательные.

ЦИКЛ КАРНО – это циклический обратимый процесс, состоящий из двух изотермических и двух адиабатных процессов.

ЭНТРОПИЯ (по Клаузиусу, 1865 г.) – это мера необратимого рассеивания энергии, мера отклонения реального процесса от идеального. Определяется как сумма приведённых теплот, является функцией состояния и остаётся постоянной при обратимых процессах, тогда как в необратимых процессах её изменение всегда положительно.

ЭФФЕКТ ДЖОУЛЯ - ТОМСОНА – снижение температуры, имеющее место при выходе газа через небольшое отверстие в зону низкого давления. Это происходит потому, что при выходе газ должен противостоять межмолекулярным силам. На этом эффекте основан принцип работы холодильников. Назван по имени его открывателей, Джеймса Джоуля и Уильяма Томпсона Кельвина.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Сивухин, Д. В. Общий курс физики : учебное пособие / Сивухин Д. В. - Москва : ФИЗМАТЛИТ, 2008. - 784 с. - ISBN 978-5-9221-0645-0. - Текст : электронный. - URL: <https://znanium.com/catalog/product/944829> (дата обращения: 20.06.2020). – Режим доступа: по подписке.

2. Савельев, И. В. Курс общей физики : учебное пособие : в 3 томах / И. В. Савельев. — 15-е изд., стер. — Санкт-Петербург : Лань, [б. г.]. — Том 1 : Механика. Молекулярная физика — 2019. — 436 с. — ISBN 978-5-8114-3988-1. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/113944> (дата обращения: 18.06.2020). — Режим доступа: для авториз. пользователей.

3. Трофимова, Т. И. Курс физики : учебное пособие для инженерно-технических специальностей вузов / Т. И. Трофимова. - 8-е издание, стереотипное. - Москва : Высшая школа, 2004. - 541, [1] с. : ил ; 25 см. - Предметный указатель: с. 524-536. - ISBN 5-06-003634-0 (в пер.)

