

Российский государственный университет  
нефти и газа им.И.М.Губкина

Учебно-научный центр  
довузовской подготовки

Центр дистанционного обучения

Кафедра физики

**А. Черноуцан**

профессор кафедры физики  
заместитель главного редактора журнала « КВАНТ »

**ФИЗИКА**

**Учебно-справочное пособие  
для старшеклассников и абитуриентов**

## Оглавление

Глава 2. Молекулярная физика. Тепловые явления .....	42
§ 1. Молекулярная физика .....	42
§ 2. Термодинамика .....	50

## Глава 2. Молекулярная физика. Тепловые явления

### § 1. Молекулярная физика

► **Основные положения молекулярно-кинетической теории (МКТ):**

- 1) все тела в природе состоят из молекул (атомов);
- 2) молекулы находятся в непрерывном хаотическом (беспорядочном) движении;
- 3) молекулы взаимодействуют между собой.

► **Опытное обоснование молекулярно-кинетической теории.** Наиболее яркими и прямыми подтверждениями основных положений МКТ можно считать броуновское движение и диффузию.

**Броуновское движение.** *Броуновское движение* — это хаотическое движение микроскопических частиц в жидкости. Оно было открыто английским ботаником Р. Броуном, наблюдавшим в микроскоп движение спор в капле воды, а объяснено А. Эйнштейном, доказавшим, что такое движение происходит из-за ударов молекул воды о частицу (спору). Броуновское движение наблюдается не только в жидкостях, но и в газах («танец» пылинок в солнечном луче).

**Диффузия.** *Диффузия* — это движение молекул одного вещества в другом. В результате такого движения концентрация веществ выравнивается. Диффузия обусловлена хаотическим движением молекул, в результате которого они равномерно распределяются по всему объему.

*Диффузия в газах* происходит очень быстро, так как расстояние между молекулами и длина свободного пробега от одного столкновения до другого во много раз превышают размер молекул. Поэтому молекулы газа быстро перемещаются из одной части сосуда в

другую и заполняют весь предоставленный объем. Пример диффузии — распространение запахов, т.е. молекул, взаимодействующих с обонятельными рецепторами, по воздуху.

*Диффузия в твердых телах* происходит во много раз медленнее, чем в газах. Это связано с тем, что в твердых телах межмолекулярные силы удерживают молекулы (атомы) вблизи положений равновесия (узлов кристаллической решетки), и хаотическое движение молекул представляет собой беспорядочные колебания вокруг этих положений. И лишь изредка, после особенно сильных соударений с «соседями», молекула может покинуть узел кристаллической решетки и занять новое место.

*Жидкости* занимают промежуточное положение между газами и твердыми телами. Молекулы здесь упакованы почти так же плотно, как и в твердых телах, и удерживаются межмолекулярными силами. Но кристаллической решетки, объединяющей все молекулы, в жидкости не образуется. В каждый момент времени жидкость можно представить как совокупность слабо связанных между собой микроскопических кристаллов, похожих на песчинки в детском ведрке. Однако через очень короткое время (порядка  $10^{-9}$  с) эти кристаллы разрушаются и образуются новые, в результате чего молекула попадает в новый микрокристалл-песчинку и оказывается связанной с новыми соседями. Благодаря столь быстрому изменению структуры жидкость способна течь и принимать форму сосуда, в который она помещена. Связи между молекулами в жидкости не такие прочные, как в твердых телах, поэтому *диффузия в жидкостях* происходит намного быстрее, хотя и не так быстро, как в газах. Пример: если растворить в стакане чая кусок сахара, то через 1–2 дня остывший чай станет равномерно сладким, даже если его не перемешивать.

► **Взаимодействие молекул.** *Взаимодействие молекул* осуществляется силами притяжения и отталкивания, зависящими от расстояния между молекулами. Сопротивление твердых тел изменению их формы, несжимаемость и поверхностное натяжение жидкостей обусловлены межмолекулярными силами. Зависимость результирующей силы  $F$  и энергии  $U$  межмолекулярного взаимодействия от расстояния между молекулами  $r$  показана на рис. 29, где  $r_0$  — расстояние между молекулами, на котором сила их взаимодействия равна нулю, а  $U_0$  — энергия взаимодействия молекул, т.е. работа, которую нужно совершить, чтобы разорвать межмолекулярную связь. При малых значениях  $r$  ( $r < r_0$ ) силы от-

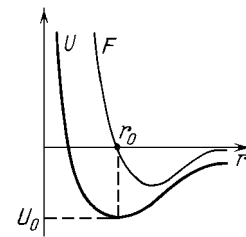


Рис. 29

отталкивания превышают силы притяжения. С этим связано сопротивление твердых тел и жидкостей сжатию. При увеличении  $r$  ( $r > r_0$ ) приводит к тому, что силы притяжения становятся больше сил отталкивания. Силы межмолекулярного притяжения обуславливают поверхностное натяжение жидкостей и сопротивление твердых тел растяжению. Наконец, дальнейшее увеличение  $r$  ( $r \gg r_0$ ) приводит к исчезновению и притяжения, и отталкивания.

► **Размеры атомов и молекул.** *Размер атомов*, т.е. расстояние  $r_0$ , на котором существенно возрастает отталкивание между ними, составляет для всех веществ величину порядка 1 *ангстрема* ( $1\text{Å} = 10^{-10}\text{м}$ ). (Этот размер соответствует радиусу внешних электронных оболочек атомов.) *Размеры молекул* колеблются от  $1\text{Å}$  для одноатомных веществ до  $1\text{мкм}$  ( $10^{-6}\text{м}$ ) для гигантских биомолекул (ДНК, РНК, некоторые белки).

► **Количество вещества.** *Количество вещества*, т.е. величину, пропорциональную числу молекул, измеряют в молях. *Моль* — это количество вещества, в котором содержится столько же атомов или молекул, сколько атомов углерода содержится в  $0,012\text{кг}$  углерода  $^{12}\text{C}$ . Число молекул в 1 моле  $N_A$  называют *постоянной Авогадро*,  $N_A \approx 6,02 \cdot 10^{23}\text{моль}^{-1}$ . Количество вещества или число молей  $\nu$ , содержащихся в данной массе вещества  $m$ , можно найти по формуле

$$\nu = \frac{N}{N_A} = \frac{m}{M}, \quad (1)$$

где  $N$  — число молекул вещества, а  $M$  — *молярная масса*, т.е. масса 1 моля вещества, численно равная отношению массы молекулы к  $1/12$  массы атома углерода  $^{12}\text{C}$  ( $M$  можно определить по таблице Менделеева).

**Пример 1.** Масштабы чисел, определяющих число молекул, можно проиллюстрировать на следующем примере. Представьте, что вы вылили в океан стакан ( $m = 200\text{г}$ ) меченой воды, дождались, пока меченые молекулы разойдутся равномерно по всему Мировому океану, и зачерпнули воды этим же стаканом. Оценим, сколько меченых молекул попадет в стакан. Число меченых молекул воды в стакане равно  $N = N_A m / M_B \sim 7 \cdot 10^{24}$  (молярная масса воды  $M_B = 18 \cdot 10^{-3}\text{кг/моль}$ ). Для оценки объема воды в океане будем считать, что он заполняет всю поверхность Земли слоем толщиной  $h = 5\text{км}$ :  $V = 4\pi R_3^2 \cdot h$ . В стакан попадет такая часть от числа меченых молекул, какую объем стакана  $v = m / \rho_B$  составляет от объема океана:  $v/V \sim 8 \cdot 10^{-23}$ . Получаем, что в стакан попадет примерно 500 молекул.

► **Идеальный газ.** *Идеальный газ* — это газ, в котором взаимодействием молекул можно пренебречь. При достаточном разрежении все газы хорошо описываются этой моделью.

► **Основное уравнение МКТ.** Основное уравнение молекулярно-кинетической теории газов связывает давление газа  $p$  с характеристиками хаотического движения молекул. По определению  $p = F/S$ , где  $F$  — сила, действующая со стороны молекул газа на

стенку сосуда площадью  $S$ . Будем считать, что сосуд имеет форму куба с ребром  $a$ . Найдем сначала  $F_1$  — вклад в среднюю силу давления от одной молекулы, предполагая, что она движется свободно между стенками сосуда, не сталкиваясь с другими молекулами. По второму закону Ньютона (в проекции на ось  $x$ , перпендикулярную стенке)

$$F_1 = Z \frac{|\Delta(p_x)|}{\Delta t}.$$

Здесь  $|\Delta(p_x)| = 2m_0|v_x|$  — изменение нормальной проекции импульса молекулы при ударе о стенку,  $m_0$  — масса молекулы,  $|v_x|$  — модуль проекции ее скорости на нормаль к поверхности,  $Z$  — число соударений молекулы со стенкой за время  $\Delta t$ . Число  $Z$  можно подсчитать по формуле:  $Z = |v_x|\Delta t/2a$ , так как движение до противоположной стенки и обратно (т.е. время между соударениями) составляет  $2a/|v_x|$ . Получаем:

$$F_1 = \frac{m_0 v_x^2}{a}.$$

Суммируя по всем  $N$  молекулам, находим:

$$F = \frac{m_0}{a}(v_{x1}^2 + v_{x2}^2 + \dots + v_{xN}^2),$$

$$p = \frac{F}{S} = \frac{m_0}{V}(v_{x1}^2 + v_{x2}^2 + \dots + v_{xN}^2),$$

где  $V = Sa = a^3$  — объем сосуда. Подставляя  $V = N/n$ , где  $n$  — концентрация молекул, и учитывая, что, по определению среднего,

$$\frac{v_{x1}^2 + \dots + v_{xN}^2}{N} = (v_x^2)_{\text{ср}},$$

имеем:  $p = nm_0(v_x^2)_{\text{ср}}$ . Так как все направления в пространстве равноправны (движение хаотическое!), то  $(v_x^2)_{\text{ср}} = (v_y^2)_{\text{ср}} = (v_z^2)_{\text{ср}}$ . С учетом равенства  $(v_x^2)_{\text{ср}} + (v_y^2)_{\text{ср}} + (v_z^2)_{\text{ср}} = (v^2)_{\text{ср}}$  имеем  $(v_x^2)_{\text{ср}} = (v^2)_{\text{ср}}/3$ . Получаем *основное уравнение молекулярно-кинетической теории газов*:

$$p = \frac{1}{3}nm_0(v^2)_{\text{ср}} = \frac{2nE_{\text{ср}}}{3}, \quad (2)$$

где  $E_{\text{ср}} = m_0(v^2)_{\text{ср}}/2$  — средняя кинетическая энергия поступательного движения молекул.

► **Температура.** Если два тела находятся в контакте друг с другом и изолированы от других тел, то молекулы одного тела соударяются с молекулами другого, в результате чего происходит передача

импульса и энергии их хаотического движения. При этом более нагретое тело остывает, а более холодное — нагревается. Если этот процесс продолжается достаточно долго, то устанавливается *тепловое равновесие* и дальнейшего остывания и нагревания тел не происходит. Величина, характеризующая тепловое равновесие, называется температурой. Во всех частях системы, находящейся в состоянии теплового равновесия, температура одинаковая.

Температуру измеряют *термометрами*. Действие жидкостных (ртутных, спиртовых) термометров основано на тепловом расширении жидкостей при нагревании. Если за  $0\text{ }^\circ\text{C}$  принята температура таяния льда, а за  $100\text{ }^\circ\text{C}$  — температура кипения воды при нормальных условиях, то такая шкала температуры называется *шкалой Цельсия*.

Из *молекулярно-кинетической теории* следует, что значения средней кинетической энергии  $E_{\text{ср}}$  поступательного движения молекул любых двух тел, находящихся в состоянии теплового равновесия, равны. (Вывод этого утверждения выходит за рамки школьной физики.) Поэтому температура  $T$  — это величина, пропорциональная средней кинетической энергии хаотического движения молекул  $E_{\text{ср}}$ . Температуру определяют по формуле:

$$E_{\text{ср}} = \frac{3}{2}kT, \quad (3)$$

где величина  $k \approx 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К называется *постоянной Больцмана*;  $k$  — это переводной коэффициент между единицами механической энергии (джоуль) и температуры (*кельвин* — 1 К) в системе СИ. Единица температуры была выбрана таким образом, что  $1\text{ К} = 1\text{ }^\circ\text{C}$ . Между температурными *шкалами Кельвина* и *Цельсия* существует простая связь:  $T \approx t + 273$ , где  $T$  и  $t$  — температуры по шкале Кельвина и Цельсия соответственно. Температуру  $T$ , измеренную по шкале Кельвина, называют также *абсолютной температурой*.

Опыт показывает, что абсолютная температура может принимать только положительные значения, — *абсолютный ноль температуры*  $T = 0$  ( $\approx -273\text{ }^\circ\text{C}$  по шкале Цельсия) недостижим, хотя к нему можно приблизиться как угодно близко. В настоящее время в низкотемпературных экспериментах удается достичь значений в десятые и даже сотые доли градуса Кельвина (рекордное значение, зафиксированное в книге рекордов Гиннеса, равняется  $28 \cdot 10^{-11}$  К).

С точки зрения кинетической теории газов, абсолютный ноль температуры соответствует состоянию, в котором отсутствует движение молекул (см. определение (3)). Однако при низких температурах классическая модель идеального газа не действует (решающую роль начинают играть квантовые эффекты), и необходимо использовать более общее определение температуры. С точки зрения квантовой

теории, движение частиц может сохраняться и при  $T \rightarrow 0$ . Например, электроны в металлах не могут находиться в одинаковых квантовых состояниях (принцип запрета Паули). Они вынуждены занимать множество различных состояний с разными энергиями, и даже при  $T = 0$  скорости электронов достигают  $10^7$  м/с.

► **Средняя скорость теплового движения.** Среднюю (точнее, средне-квадратичную) скорость теплового движения молекул  $v_{\text{кв}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle_{\text{ср}}}$  можно выразить через давление и плотность газа, пользуясь формулой (2) (с учетом тождества  $m_0 n = \rho$ ), или через температуру газа с помощью формулы (3):

$$v_{\text{кв}} = \sqrt{\frac{3p}{\rho}}, \quad \text{или} \quad v_{\text{кв}} = \sqrt{\frac{2E_{\text{ср}}}{m_0}} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}}. \quad (4)$$

Последнюю формулу можно привести к более удобному виду, если выразить массу молекулы  $m_0 = M/N_A$  и обозначить  $R = kN_A$  ( $R \approx 8,31$  Дж/(К · моль) называют *универсальной газовой постоянной*):

$$v_{\text{кв}} = \sqrt{\frac{3kN_A T}{M}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}.$$

► **Уравнение состояния идеального газа.** Равновесное состояние любого однородного тела характеризуется рядом параметров ( $p$ ,  $V$ ,  $T$  и др.). Эти так называемые *термодинамические параметры* не являются независимыми — их связывает *уравнение состояния*. Уравнение состояния может иметь очень сложный вид, и его получение для реальных веществ является важной задачей молекулярной физики. Уравнение состояния идеального газа можно вывести из основного уравнения молекулярно-кинетической теории идеального газа (2) и определения температуры (3):

$$p = nkT \quad (5)$$

(уравнение состояния в форме Больцмана). Подставляя сюда  $n = N/V$  и  $k = R/N_A$  и учитывая, что  $N/N_A = m/M$  (см. уравнение (1)), получаем *уравнение состояния в форме Менделеева-Клапейрона* (или просто *уравнение Менделеева-Клапейрона*):

$$pV = \frac{m}{M}RT. \quad (6)$$

Отношение  $m/V$  представляет собой плотность газа  $\rho$ , поэтому

$$p = \frac{\rho}{M}RT.$$

При решении некоторых задач такая запись уравнения состояния идеального газа оказывается более удобной.



**Пример 2.** Вычислим массу воздуха в комнате площадью  $S = 20\text{ м}^2$  и высотой  $h = 3\text{ м}$  при  $t = 20\text{ }^\circ\text{С}$  и давлении  $p = 10^5\text{ Па}$ . Из уравнения (6) получаем

$$m = \frac{pVM}{RT} \approx 70\text{ кг}$$

(мы учли, что молярная масса воздуха равна  $\approx 29\text{ г/моль}$ ). Видно, что если давление остается постоянным (равным внешнему давлению), то при включении отопления масса воздуха в комнате уменьшается.

С помощью уравнения состояния (6) для данной массы газа  $m$  любую из трех величин  $T$ ,  $p$ ,  $V$  можно выразить через две остальные. Поэтому состояние газа можно изобразить точкой на координатной плоскости  $p$ ,  $V$ . (Вместо координат  $p$ ,  $V$  можно использовать и другие пары:  $p$ ,  $T$  или  $V$ ,  $T$ .) Любой равновесный процесс, происходящий с газом, представляется на такой плоскости в виде линии. Среди различных газовых процессов можно выделить такие, в которых одна из величин  $T$ ,  $p$  или  $V$  поддерживается постоянной.

*Изотермическими* называются процессы, в которых температура постоянна:  $T = \text{const}$ . Для таких процессов из уравнения состояния следует закон *Бойля — Мариотта*:

$$p_1 V_1 = p_2 V_2,$$

где индексы 1 и 2 относятся к начальному и конечному состояниям газа.

При *изохорных* процессах постоянным поддерживается объем газа:  $V = \text{const}$ . В этом случае уравнение состояния выражает закон *Шарля*:

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}.$$

В *изобарных* процессах постоянно давление:  $p = \text{const}$ . Из уравнения состояния при этом следует закон *Гей-Люссака*:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}.$$

Как следует из уравнения состояния (6), при любых изменениях состояния данной массы газа  $m$  выполняется *объединенный газовый закон* (уравнение *Клапейрона*)

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}. \quad (7)$$

Графики изотермических, изохорных и изобарных процессов в различных координатах показан на рис. 30. На  $p$ ,  $V$ -плоскости изотермические процессы представляются гиперболами. Чем больше

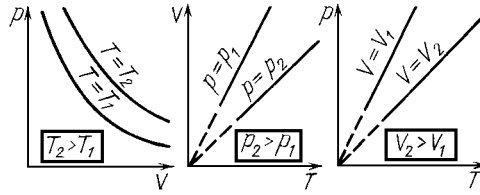


Рис. 30

температура, тем дальше отстоит гипербола — «изотерма» — от начала координат. Отметим, что в координатах  $V, T$  изобарные процессы представляются отрезками прямых, проходящих через начало координат. Аналогично выглядят графики изохорных процессов в координатах  $p, T$ .

**Пример 3.** Давление газа в вертикальном цилиндре площадью  $S$  с подвижным поршнем массой  $m_{\text{п}}$  (рис. 31) можно найти из условия механического равновесия поршня:

$$pS = p_{\text{атм}}S + m_{\text{п}}g, \quad \text{или} \quad p = p_{\text{атм}} + \frac{m_{\text{п}}g}{S}.$$

Видно, что можно изменять давление газа, меняя массу поршня (например, помещая на него грузы). Предположим, что мы увеличили абсолютную температуру газа на 10%. Так как давление газа не меняется, то объем газа также увеличится на 10%. Вычислим, груз какой массы  $m$  надо теперь положить на поршень, чтобы объем газа стал на 1% меньше первоначального. Запишем уравнение Клапейрона (формула (7)) для начального и конечного состояний газа:

$$\frac{p'(0,99V)}{1,1T} = \frac{pV}{T},$$

т.е. конечное давление равно  $p' = (10/9)p$ . Увеличение давления на поршень снизу должно быть уравновешено весом груза:

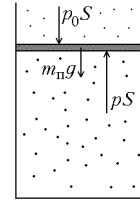


Рис. 31

$$mg = (p' - p)S = \frac{1}{9}pS = \frac{1}{9}(p_{\text{атм}}S + m_{\text{п}}g).$$

Например, при  $S = 10 \text{ см}^2$ ,  $m_{\text{п}} = 1 \text{ кг}$  получаем  $m \approx 1,2 \text{ кг}$ .

► **Закон Дальтона.** Давление смеси газов  $p$  можно представить в виде:  $p = p_1 + \dots + p_n$ , где  $n$  — число газов в смеси, а  $p_i$  — *парциальное давление*  $i$ -го газа ( $i = 1, 2, \dots, n$ ), т.е. давление, которое оказывал бы на стенку сосуда  $i$ -ый газ, если бы других газов не было.

**Пример 4.** Под действием облучения четвертая часть молекул водорода диссоциировала на атомы при постоянной температуре. Вычислим, во сколько раз возросло при этом давление в сосуде. По закону Дальтона новое давление складывается из давления газа массой  $0,75m$  с молярной массой  $M$  и давления газа массой  $0,25m$  с молярной массой  $M/2$ :

$$p' = \frac{1}{V} \frac{0,75m}{M} RT + \frac{1}{V} \frac{0,25m}{M/2} RT = 1,25 \frac{1}{V} \frac{m}{M} RT,$$

т.е. давление возросло на 25%.

**Замечание.** Еще удобнее воспользоваться уравнением состояния в форме Больцмана (формула (5)). Видно, что давление газа зависит только от суммарной концентрации молекул, которая в результате диссоциации увеличилась на 25%.

## § 2. Термодинамика

► **Внутренняя энергия и теплота.** *Внутренняя энергия* тела  $U$  складывается из кинетической энергии хаотического движения молекул, потенциальной энергии их взаимодействия и внутримолекулярной энергии. Внутренняя энергия может изменяться двумя способами:

1. За счет работы  $A$ , совершаемой над телом внешними силами.

2. За счет *теплообмена* с телами, имеющими другую температуру. Энергию, полученную телом в процессе теплообмена, называют *количеством теплоты* (*теплотой*) и обозначают буквой  $Q$  ( $Q > 0$ , если тело получает энергию).

► **Первый закон термодинамики** (закон сохранения энергии для тепловых процессов). Изменение внутренней энергии системы  $\Delta U$  равно сумме работы  $A$ , совершенной над системой внешними силами, и теплоты  $Q$ , полученной им при теплообмене с другими телами, т.е.  $\Delta U = A + Q$ . В первом законе термодинамики удобно использовать не работу внешних сил над системой  $A$ , а работу системы против внешних сил  $A^* = -A$ :

$$Q = \Delta U + A^*. \quad (8)$$

(Полученная системой теплота идет на изменение ее внутренней энергии и на работу системы против внешних сил.) Этот закон часто называют первым началом термодинамики. Другая формулировка закона гласит, что невозможно создать *вечный двигатель первого рода*, производящий энергию без изменения состояния других тел. Первый закон является постулатом термодинамики, обобщающим экспериментальный опыт человечества.

Обратим внимание на то, что изменение внутренней энергии зависит только от начального и конечного состояния системы, а работа и количество теплоты зависят от того, как происходит процесс изменения состояния.

Рассмотрим подробнее каждый из членов, входящих в первый закон термодинамики.

\* \* \*

► **Работа в термодинамике.** *Работу газа* (или жидкости) в равновесном процессе при малом изменении объема  $\Delta V$  можно найти по формуле

$$\Delta A^* = p\Delta V \quad (9)$$

Для пояснения рассмотрим расширение газа в цилиндрическом сосуде (рис. 32). При перемещении поршня на малую величину  $\Delta h$  работа газа  $\Delta A^* = F\Delta h$ , где  $F$  — сила давления газа. Выражая  $F$  через давление газа  $p$  и площадь сечения поршня  $S$ , получаем:

$$\Delta A^* = F\Delta h = pS\Delta h = p\Delta V,$$

где  $\Delta V = S\Delta h$  — изменение объема газа. При расширении работа газа  $A^* > 0$ , а работа внешних сил  $A < 0$ .

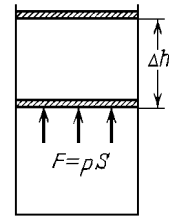


Рис. 32

При сжатии газа — наоборот:  $A^* < 0$ , а  $A > 0$ . Для произвольного процесса  $p = p(V)$  работа газа  $A^*$  при расширении от объема  $V_1$  до объема  $V_2$  выражается интегралом

$$A^* = \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV$$

и численно равна площади криволинейной трапеции (рис. 33), ограниченной прямыми  $V = V_1$ ,  $V = V_2$ ,  $p = 0$  и графиком функции  $p(V)$ . Например, если  $p = \text{const}$ , то  $A^* = p(V_2 - V_1) = p\Delta V$ . Как уже отмечалось, работа зависит от того, какая кривая соединяет точки, соответствующие начальному и конечному состоянию газа. При возвращении в начальное состояние в результате замкнутого цикла работа газа не равна нулю, а равна площади внутри замкнутой кривой.

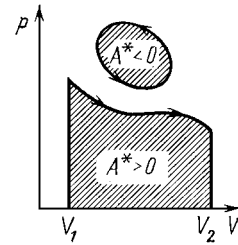


Рис. 33

**Замечание.** Если давление линейно зависит от объема, то криволинейная трапеция превращается в обычную, и работу можно вычислять по формуле

$$A^* = \frac{p_1 + p_2}{2} \Delta V,$$

где  $p_1$ ,  $p_2$  — начальное и конечное давления.

\* \* \*

► **Теплота.** Напомним, что теплота (количество теплоты) — это энергия, полученная телом при теплообмене с другими телами. *Теплообменом* называют процесс передачи энергии от более горячего тела к более холодному, происходящий *без совершения механической работы*, за счет обмена энергией на уровне отдельных молекул и атомов.

Существует три основных способа теплообмена.

► **Виды теплообмена.** Если тела с разной температурой привести в непосредственный контакт, то передача теплоты от нагретого тела к холодному будет происходить при соударениях их

молекул друг с другом. Такой вид теплообмена называется *теплопроводностью*. Пример: если взять в руку кусок льда, то рука будет мерзнуть, а лед — плавиться. Еще пример: если нагревать один конец железного бруска, то через небольшое время начнет нагреваться другой конец. Железо обладает хорошей теплопроводностью.

Однако передача теплоты может происходить и без непосредственного контакта между телами. Любое нагретое тело излучает электромагнитные волны, причем излучение тем сильнее, чем больше нагрето тело. Это излучение может поглощаться другим телом, и таким образом происходит передача энергии от одного тела к другому. Передача тепла при испускании и поглощении электромагнитных волн называется *излучением*. Пример: солнечное тепло передается на Землю в виде излучения, распространяющегося в вакууме и поглощаемого атмосферой и поверхностью Земли. Еще пример: сидя в стороне от костра, мы греемся его излучением.

Третий вид теплообмена — *конвекция* — это передача теплоты движущейся жидкостью или газом. Пример: батареи водяного отопления нагреваются циркулирующей в них горячей водой. Конвекция может возникать самопроизвольно — если нижние слои газа (или жидкости) нагреты сильнее, чем верхние. В этом случае за счет силы Архимеда происходит подъем вверх более легких нагретых слоев и опускание вниз более плотных холодных. Пример: вода в кастрюле быстро прогревается за счет конвективного перемешивания.

► **Теплоизолированная система.** Если система тел не обменивается теплом с внешними телами, то такая система называется *теплоизолированной*.

► **Теплоемкость.** Если с телом происходит процесс, сопровождающийся теплообменом и изменением температуры, то вводят *теплоемкость тела* (в данном процессе) как коэффициент пропорциональности между количеством теплоты  $Q$ , полученной телом, и изменением его температуры  $\Delta T$  (при малом изменении температуры  $Q \sim \Delta T$ ):

$$Q = C \Delta T = cm \Delta T = cm \Delta t, \quad (10)$$

где  $C$  — *теплоемкость тела* (измеряется в Дж/К), а  $c$  — *удельная теплоемкость* вещества однородного тела (измеряется в Дж/(кг · К)).

Удельную теплоемкость различных веществ (в жидкой и твердой фазах) для нагревания при постоянном (атмосферном) давлении и определенной температуре можно найти в таблицах. Опыт показывает, что в достаточно широком диапазоне температур

удельная теплоемкость меняется мало, поэтому формулу (10) при решении задач можно применять не только для малых, но и для достаточно больших  $\Delta T$ . Так, удельная теплоемкость воды равна  $\approx 4200$  Дж/(кг · К), а свинца  $\approx 130$  Дж/(кг · К). Большая теплоемкость воды позволяет использовать водяные емкости в качестве тепловых резервуаров (например, в русской бане).

**Численный пример.** При охлаждении 0,2 кг воды (одного стакана) от  $t_1 = 100^\circ\text{C}$  до комнатной температуры  $t_2 = 20^\circ\text{C}$  выделяется теплота  $Q = cm|\Delta t| \approx 67$  кДж. Если бы всю эту энергию можно было преобразовать в потенциальную энергию силы тяжести, то груз массой  $M = 10$  т можно было бы поднять на высоту  $h = Q/Mg \approx 67$  см. Этот пример наглядно демонстрирует порядки величин, связанных с изменением внутренней (невидимой) энергии, по сравнению с привычными механическими значениями.

**Вопрос.** Желая скорее довести кастрюлю с водой до кипения, хозяйка подлила горячей воды из чайника. Правильно ли она поступила?

**Ответ.** Нет, не правильно. Вода закипит позже, так как горячую воду тоже надо довести до кипения, т.е. общее количество теплоты, которое надо передать кастрюле, стало больше.

► **Скрытые теплоты фазовых переходов.** Одно и то же с точки зрения химического строения вещество может находиться в разных агрегатных состояниях. При изменении внешних параметров (температуры, давления) агрегатное состояние может меняться, т.е. происходит переход вещества из одного состояния в другое (фазовый переход). Основные агрегатные состояния большинства веществ — твердое, жидкое и газообразное. Например, вода может существовать в виде льда, собственно воды и пара. Переход из твердой фазы в жидкую называется *плавлением*, обратный переход — из жидкой фазы в твердую — *кристаллизацией*; переход из жидкой фазы в газообразную называется *испарением* (парообразованием), а обратный переход — *конденсацией*. Переход из твердой фазы непосредственно (без плавления) в газообразную («испарение» твердого тела) называется *сублимацией*.

Проследим за тем, как происходит переход в новое агрегатное состояние, если медленно подводить к телу тепло при постоянном давлении. Сначала температура системы (жидкости, твердого тела) будет монотонно возрастать, количество затраченной теплоты будет определяться формулой (10). Затем, при достижении определенной температуры, она перестает меняться и начинается переход вещества в новое агрегатное состояние при постоянной температуре (рис. 34). Если до завершения перехода остановить подвод тепла, то система будет одновременно содержать два разных агрегатных состояния одного вещества (твердое тело + жидкость или жидкость + пар) в равновесии друг с дру-

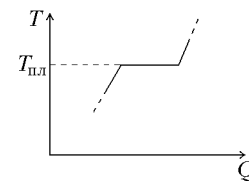


Рис. 34

гом. Если продолжить нагревание, то все вещество перейдет в новое агрегатное состояние, после чего температура снова будет возрастать.

Мы видим, что равновесный фазовый переход происходит при неизменной температуре. В случае плавления (или кристаллизации) эту температуру называют *температурой плавления*. Эта температура зависит (слабо) от внешнего давления. Для воды температура таяния льда при атмосферном давлении равна точно 0 °С. В случае испарения (или конденсации) температуру равновесия между жидкостью и паром называют *температурой кипения* (о кипении мы расскажем чуть позже). Для воды при атмосферном давлении эта температура равна 100 °С. Теплоту, затраченную на фазовый переход при неизменной температуре, называют (*скрытой*) *теплотой фазового перехода*. Она пропорциональна массе вещества и выражается формулами

$$Q = r m \quad (11 \text{ а})$$

для перехода жидкость – пар (испарение) и

$$Q = \lambda m \quad (11 \text{ б})$$

для перехода твердое тело – жидкость (плавление). Феноменологические параметры  $r$  и  $\lambda$  называют *удельной теплотой парообразования* и *удельной теплотой плавления* соответственно. Для воды  $r \approx 2,26 \cdot 10^6$  Дж/кг (при температуре кипения  $t = 100$  °С), а удельная теплота таяния льда  $\lambda \approx 3,34 \cdot 10^5$  Дж/кг. При *конденсации*, т.е. обратном превращении пара в жидкость, система, наоборот, отдает теплоту перехода при той же постоянной температуре (температуре кипения):  $Q = -r m$ . Аналогично, при *кристаллизации*, т.е. обратном переходе из жидкого состояния в твердое, происходящем при температуре плавления,  $Q = -\lambda m$ .

► **Химические реакции. Горение.** При химических реакциях изменяются как энергия межмолекулярного взаимодействия, так и внутримолекулярная энергия, которая может быть во много раз больше; следовательно, меняется внутренняя потенциальная энергия тела. Протекание химической реакции сопровождается либо поглощением, либо выделением количества теплоты, пропорционального массе прореагировавшего вещества. Например, сгорание, т.е. соединение с кислородом, топлива массой  $m$  сопровождается передачей от топлива к внешним телам количества теплоты

$$Q = q m,$$

где  $q$  — *удельная теплота сгорания* (или удельная теплотворная

способность) топлива.

► **Уравнение теплового баланса.** В качестве примера использования формул (10)–(11) рассмотрим теплообмен между телами *теплоизолированной системы* (т.е. системы, не обменивающейся теплотой с другими телами). Теплообмен прекращается, когда все тела окажутся при одной и той же температуре  $T^*$  (температуре теплового равновесия). Закон сохранения энергии для такой системы имеет вид

$$\sum_i Q_i = 0 \quad (12)$$

(уравнение теплового баланса — энергия, отданная в виде теплоты одними телами, равна энергии, полученной другими телами).

Иногда уравнение теплового баланса пишут не в форме (12), а в виде уравнения  $\sum \Delta U_i = 0$ , что выглядит более естественной записью для закона сохранения энергии. Однако в случае теплоизолированной системы правильно записывать это уравнение именно через  $Q_i$ , а не через  $\Delta U_i$ . Дело в том, что в процессе теплообмена тела системы совершают работу не только при взаимодействии друг с другом, но и против внешних сил.  $\sum \Delta U_i$  в этом случае равна этой работе (с обратным знаком), т.е. отлична от нуля. Правда, в большинстве случаев (кроме процесса испарения) эта работа пренебрежимо мала, и можно использовать любую из форм записи уравнения теплового баланса.

**Пример 5.** Посмотрим, какая ошибка вносится в результат измерения температуры  $m = 100$  г горячей воды ( $t_{\text{в}} = 80$  °С) термометром с теплоемкостью  $C = 5$  Дж/К за счет полученной им самой теплоты. Запишем уравнение теплового баланса

$$C(t^* - t_0) + c_{\text{в}}m(t^* - t_{\text{в}}) = 0,$$

где  $t_0 = 20$  °С — начальная температура термометра, равная комнатной температуре. Решая уравнение, находим температуру теплового равновесия  $t^* = 79,3$  °С, которую покажет термометр.

**Пример 6.** В случае, когда в системе происходят фазовые превращения, решение задачи теплового баланса может быть многовариантным. Рассмотрим, например, теплообмен между паром массой  $m_1$  при температуре  $t_1 = 100$  °С и льдом массой  $m_2$  при температуре  $t_2 < 0$ . Возможны следующие варианты ответа: а) Если пара очень много, то при конденсации только части пара выделится достаточно теплоты, чтобы нагреть лед до 0 °С, растопить его и нагреть получившуюся воду до 100 °С. Конечная температура будет 100 °С, в качестве неизвестного в уравнении теплового баланса будет выступать масса воды в конечном состоянии. б) При меньшем количестве пара в конечном состоянии будет вода при неизвестной температуре, лежащей в пределах от 0 °С до 100 °С. в) Пара еще меньше — в конечном состоянии будет смесь льда и воды при 0 °С. г) Пара совсем мало — в конце будет только лед при отрицательной температуре. Каждому из этих случаев соответствует свое уравнение теплового баланса со своим неизвестным. Разумно начать с предположения, что выполняется случай б). Уравнение теплового баланса для этого случая имеет вид:

$$-rm_1 + c_{\text{в}}m_1(t^* - t_1) + c_{\text{л}}m_2(0 - t_2) + \lambda m_2 + c_{\text{в}}m_2(t^* - 0) = 0,$$

где первые два члена будут отрицательными (пар отдает теплоту), а последние три — положительными. Если ответ для  $t^*$  будет лежать в пределах от 0 °С до 100 °С, то мы угадали правильно. Если  $t^*$  получится больше 100 °С, то это означает, что реализуется случай а). Если же  $t^*$  получится меньше 0 °С, то реализуется либо случай в), либо случай г), и надо продолжить исследование.

\* \* \*



► **Внутренняя энергия.** Внутренняя энергия равновесного состояния зависит от термодинамических параметров, характеризующих это состояние ( $p, V, T, m, \nu, \dots$  — напомним, что эти параметры связаны уравнением состояния). Однако в явном виде (например, в виде формулы  $U(p, T)$ ) выразить внутреннюю энергию жидкости или твердого тела через термодинамические параметры состояния нам не удастся — это представляет собой чрезвычайно сложную, до сих пор до конца не решенную задачу. Единственный пример, когда мы сможем (частично) справиться с такой задачей — идеальный газ. В остальных случаях нам придется прибегнуть к так называемому *феноменологическому подходу*, т.е. ввести для описания внутренней энергии специальные параметры, взятые из опыта.

Важное упрощение заключается в том, что в большинстве практических задач давление в системе не меняется (или меняется в пределах, где  $U$  от  $p$  почти не зависит). Для того же, чтобы выяснить, как изменяется внутренняя энергия *при постоянном давлении*, можно использовать первый закон термодинамики и формулы для работы тела и для количества теплоты, подводимой к телу в различных процессах.

►  **$\Delta U$  при нагревании жидкостей и твердых тел.** Можно ожидать, что поскольку температура есть мера кинетической энергии молекул, то при увеличении температуры  $U$  будет монотонно возрастать. Чтобы узнать, как зависит  $U$  от  $T$  при постоянном (атмосферном) давлении, изменим температуру путем теплообмена с более горячим или более холодным телом. Так как тепловое расширение жидкостей и твердых тел очень мало, то работой  $A^*$  в формуле (8) можно в этом случае пренебречь. Значит, изменение внутренней энергии равно полученной теплоте  $Q$ , которую можно выразить (формула (10)) через экспериментально измеряемую величину — теплоемкость при постоянном (атмосферном) давлении:

$$\Delta U \approx C \Delta T = cm \Delta T. \quad (13)$$

Важное отличие формулы (13) для  $\Delta U$  от формулы (10) для  $Q$  состоит в следующем. Формулу (13) можно применять не только в случае теплообмена, но при ином способе изменения температуры, например, при нагревании трением (напомним, что  $\Delta U$  зависит только от начального и конечного состояния и не зависит от процесса перехода из одного состояния в другое).

**Пример 7.** Рассмотрим пример на *переход механической энергии во внутреннюю*. Пусть происходит неупругое лобовое столкновение двух одинаковых свинцовых шаров, причем один из них до удара покоился, а другой двигался со скоростью  $v = 40$  м/с. Узнаем, на сколько градусов повысится температура шаров в результате

такого удара. Конечную скорость системы шаров находим из закона сохранения импульса:  $mv = 2mu$ , т.е.  $u = v/2$ . По закону сохранения энергии уменьшение механической энергии будет равно увеличению внутренней энергии:

$$\Delta U = \frac{mv^2}{2} - \frac{2mu^2}{2} = \frac{mv^2}{4}.$$

Увеличение внутренней энергии приведет к нагреванию шаров:

$$\Delta U = c(2m)\Delta T,$$

т.е.  $\Delta T = v^2/8c \approx 1,5$  К. Хочется обратить внимание, что выражение " (при ударе) выделилось тепло" может означать не процесс теплообмена (в данном примере теплообмен отсутствует), а наличие тепловых процессов вообще. В случае неупругого удара внутренняя энергия каждого шара увеличивается за счет работы неконсервативных (пластических) сил.

►  **$\Delta U$  при изменении агрегатного состояния.** При заданном внешнем давлении равновесный переход из одного состояния в другое происходит при постоянной температуре. Изменение внутренней энергии связано с тем, что молекулы разных агрегатных состояний обладают различной средней потенциальной энергией. Например, в результате *испарения* молекулы испарившейся жидкости становятся молекулами пара, где потенциальная энергия взаимодействия пренебрежимо мала. До испарения эти молекулы принадлежали жидкости, взаимодействовали с окружающими молекулами и обладали некоторой отрицательной (см. рис. 29) средней потенциальной энергией. Значит, при испарении должно происходить увеличение внутренней энергии, пропорциональное массе испарившейся жидкости. Аналогично, *плавление*, т.е. переход твердых тел в жидкое состояние, сопровождается уменьшением числа межмолекулярных связей и поэтому также приводит к увеличению внутренней энергии, пропорциональному массе расплавленного вещества.

Если пренебречь работой системы при фазовом переходе, то изменение внутренней энергии при изменении агрегатного состояния будет равно (скрытой) теплоте перехода (формулы (11)), т.е.

$$\Delta U \approx \pm rm$$

для испарения и конденсации,

$$\Delta U \approx \pm \lambda m$$

для плавления и кристаллизации. Отметим, что эти формулы для изменения внутренней энергии, как и формула (13), имеют общий характер — их можно применять и тогда, когда причиной нагревания и фазового перехода является не теплообмен, а, например,

работа сил трения, сопротивления, пластических сил и т.д. (Пример — плавление и испарение вещества небольших метеоритов при их вхождении в плотные слои атмосферы.)

На самом деле при переходе в новое агрегатное состояние происходит изменение объема вещества. Значит, система совершает работу против внешнего давления. Например, при таянии льда происходит уменьшение объема, значит совершается отрицательная работа, а при испарении воды объем образовавшегося пара гораздо больше объема воды, и при расширении пар совершает положительную работу. Работу системы надо учитывать в уравнении (8) для первого закона термодинамики. В случае плавления эта поправка ничтожно мала. В случае испарения поправка на работу пара при его расширении не столь уж ничтожна.

Вычислим работу, совершаемую паром, образующимся при испарении  $m = 1$  кг воды при температуре  $100^\circ\text{C}$  ( $373\text{ K}$ ), и сравним ее с удельной теплотой парообразования. Давление пара остается постоянным, а изменение объема можно считать равным конечному объему пара, который мы найдем из уравнения Менделеева-Клапейрона:

$$A^* = p(V_{\text{п}} - V_{\text{в}}) \approx pV_{\text{п}} = \frac{m}{M}RT.$$

Разделив на теплоту парообразования  $Q = rm$ , получим, что работа пара составляет  $\approx 7,5\%$  от этой теплоты. На столько же отличается от теплоты парообразования изменение внутренней энергии:

$$\Delta U = Q - A^* = rm - \frac{m}{M}RT = m \left( r - \frac{RT}{M} \right).$$

Отметим, что при решении школьных задач обычно это различие не учитывают, т.е. считают, что изменение внутренней энергии при переходе в новое агрегатное состояние равно теплоте перехода.

**Пример 8.** Продолжим изучение неупругого удара свинцовых шаров из Примера 7. Выясним, при какой начальной скорости налетающего шара они нагреются от начальной температуры  $t_0 = 20^\circ\text{C}$  до температуры плавления свинца  $t_{\text{пл}} = 323^\circ\text{C}$  и расплавятся (удельная теплота плавления свинца равна  $\lambda = 22,5$  кДж/кг). Приравняем уменьшение механической энергии к увеличению внутренней энергии:

$$\frac{mv^2}{4} = c(2m)(t_{\text{пл}} - t_0) + \lambda(2m),$$

откуда находим  $v \approx 700$  м/с.

► **Внутренняя энергия идеального газа.** В случае *идеального газа* можно пренебречь взаимодействием молекул, т.е. внутренняя энергия идеального газа сводится к кинетической энергии поступательного и вращательного движения его молекул. (При высоких температурах начинает меняться и внутримолекулярная энергия — надо учитывать колебания атомов в молекуле.) Опыт показывает, что *внутренняя энергия идеального газа* зависит только от его температуры  $T$  (т.е. если изменяются объем и давление данной массы газа, а температура не меняется, то  $U = \text{const}$ ). Для одноатомного газа (например, для любого инертного газа) внутренняя энергия равна энергии поступательного движения молекул, которая нам известна из молекулярно-кинетической энергии газов (см. уравнение (6)):

$$U = NE_{\text{ср}} = \nu N_{\text{А}} \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} \nu RT = \frac{3}{2} \frac{m}{M} RT. \quad (14)$$

Молекулярно-кинетическая теория позволяет обобщить уравнение (14) на случай любого, не только одноатомного, газа. Для этого вводят понятие *числа степеней свободы* молекулы газа, т.е. числа независимых параметров  $i$ , определяющих ее положение. К примеру, для одноатомной молекулы  $i = 3$  (три координаты), для жесткой двухатомной молекулы (водород, кислород, азот при комнатной температуре)  $i = 5$ , так как добавляются два полярных угла, задающих направление оси молекулы, для жесткой многоатомной молекулы (например, вода)  $i = 6$ . Внутренняя энергия газа равна

$$U = N \cdot \frac{i}{2} kT = \frac{i}{2} \frac{m}{M} RT$$

(на каждую степень свободы приходится энергия  $kT/2$  в расчете на одну молекулу — это утверждение называют *теоремой о равномерном распределении энергии по степеням свободы*).

**Вопрос.** Изменится ли внутренняя энергия воздуха в комнате при включении отопления?

**Ответ.** Нет, не изменится. Давление при нагревании остается постоянным, значит, как следует из уравнения состояния (6), масса воздуха в комнате должна уменьшиться настолько, чтобы произведение  $mRT/M$  не изменилось.

С учетом всего сказанного запишем изменение внутренней энергии идеального газа в виде

$$\Delta U = Lm\Delta T,$$

где  $L$  — коэффициент, значение которого в некоторых случаях предсказывает кинетическая теория газов. Оказывается, этот коэффициент имеет ясный физический смысл, его можно определять из опыта и рассматривать, как феноменологический параметр.

Для выяснения смысла коэффициента  $L$  рассмотрим *изохорное* ( $V = \text{const}$ ) нагревание идеального газа. При изохорном нагревании работа газа равна нулю (стенки сосуда неподвижны), и первый закон термодинамики приобретает вид  $Q = \Delta U = Lm\Delta T$ . Сравнивая с определением теплоемкости (10), видим, что коэффициент  $L$  равен *удельной теплоемкости газа при постоянном объеме*, которую принято обозначать  $c_V$ . Приходим к выводу, что общее феноменологическое выражение для *изменения внутренней энергии идеального газа* имеет вид:

$$\Delta U = c_V m \Delta T. \quad (15)$$

В случае одноатомного газа из молекулярно-кинетической теории получаем (см. (14))

$$c_V = \frac{3}{2} \frac{R}{M},$$

в более общем случае  $c_V$  выражается через число степеней свободы молекулы газа.

Отметим, что хотя для получения формулы (15) мы рассматривали изохорный процесс, она верна для любого процесса, так как

изменение внутренней энергии идеального газа определяется только начальной и конечной температурой. Опыт показывает, что в широком диапазоне изменения температуры  $c_V$  остается постоянной.

► **Процессы в идеальном газе с точки зрения термодинамики.** В отличие от жидкостей и твердых тел, работа газа не является пренебрежимо малой, и все три члена в первом законе термодинамики (8) сравнимы друг с другом и играют одинаково важную роль. Рассмотрим несколько основных процессов. (Изохорный процесс был рассмотрен выше.)

**Изобарный процесс.** При изобарном нагревании  $p = \text{const}$ . Такой процесс происходит, например, если газ в цилиндрическом сосуде находится под поршнем массой  $m$  (см. Пример 3). Работа газа

$$A^* = p \Delta V = \frac{m}{M} R \Delta T,$$

а изменение внутренней энергии  $\Delta U = c_V m \Delta T$ . Отсюда

$$Q = \Delta U + A^* = \left(c_V + \frac{R}{M}\right) m \Delta T,$$

т.е. *удельная теплоемкость газа при постоянном давлении*  $c_p$  оказывается связанной с теплоемкостью  $c_V$  соотношением:

$$c_p = c_V + \frac{R}{M}.$$

При постоянном давлении к газу надо подводить больше теплоты, чем при постоянном объеме, так как часть теплоты идет на совершение газом работы при его расширении (изменение же внутренней энергии одинаково — оно зависит только от  $\Delta T$ ).

**Изотермический процесс.** При изотермическом расширении  $\Delta U = 0$ , а  $A^* > 0$ . Поэтому  $Q > 0$ , и газ получает теплоту. При изотермическом сжатии  $A^* < 0$ , а  $Q < 0$ , и газ отдает теплоту в окружающую среду.

**Циклический процесс.** В циклическом процессе работа газа  $A^*$  численно равна площади фигуры, ограниченной графиком процесса; причем  $A^* > 0$ , если цикл проходит по часовой стрелке, и  $A^* < 0$ , если направление обхода цикла противоположное (рис. 33). Так как по завершении цикла газ возвращается в прежнее состояние, то  $\Delta U = 0$ , и полученная за весь цикл теплота равна работе газа:  $Q = A^*$ .

**Адиабатный процесс.** Адиабатными называются процессы, происходящие без внешнего притока тепла:  $Q = 0$ . Из первого закона термодинамики следует, что для таких процессов  $\Delta U = -A^*$ .

График  $p(V)$  для *равновесного адиабатного процесса* более крутой, чем для изотермического (рис. 35). Это следует из того, что при адиабатном расширении  $A^* > 0$ , а  $\Delta U = c_V m \Delta T < 0$ , т.е. в ходе адиабатного расширения газ охлаждается и точка, характеризующая его состояние, переходит на изотерму, соответствующую меньшей температуре. При быстром изменении объема сосуда (например, за счет движения поршня) газ не успевает обменяться теплом со стенками сосуда, и процесс можно считать адиабатным.

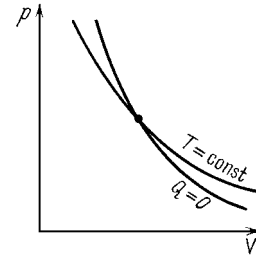


Рис. 35

**Расширение газа в пустоту.** Важно понимать, что описанные выше свойства адиабатного процесса связаны не только с теплоизоляцией системы, но и с возможностью газа совершать при расширении положительную работу над удаляющимся поршнем. Неожиданным для многих является утверждение, что при быстром *расширении идеального газа в пустоту* он не охлаждается. Пусть, например, газ занимает часть объема сосуда, в другой части которого находится вакуум. Если мгновенно убрать разделяющую перегородку, то газ быстро заполнит весь объем. Поскольку работа газа  $A^* = 0$  (газ расширяется в пустоту, т.е. не совершает работу над другими телами) и  $Q = 0$ , то изменение внутренней энергии газа  $\Delta U = 0$ ; следовательно, температура газа при его расширении в пустоту не изменяется.

► **Необратимость тепловых процессов.** Из повседневного опыта мы знаем, что не все процессы, допускаемые первым законом термодинамики, могут реализоваться в действительности. Например, тот факт, что при контакте двух тел тепло передается от горячего тела к холодному, не означает, что возможен обратный процесс передачи тепла от холодного тела к горячему. Дело в том, что практически все тепловые процессы необратимы: их нельзя пройти в обратном направлении, т.е. обратить во времени. *Обратимыми* являются только *равновесные* процессы, т.е. настолько медленные, что их можно представить как последовательность равновесных состояний.

► **Второй закон термодинамики.** Условие необратимости тепловых процессов выражает *второй закон термодинамики*.

**Ф о р м у л и р о в к а 1.** Невозможен такой процесс, единственным результатом которого была бы передача тепла от более холодного тела к более нагретому.

**Ф о р м у л и р о в к а 2.** Нельзя построить *вечный двигатель второго рода*, т.е. циклическую машину, которая полностью пре-

вращала бы в работу теплоту, полученную ею из некоторого теплового резервуара (например, Мирового океана).

Обе формулировки второго закона термодинамики эквивалентны, однако доказательство этого факта выходит за рамки элементарной физики.

► **Тепловые машины. Цикл Карно.** *Тепловые машины* — это двигатели, в которых рабочее тело (газ) совершает работу в ходе циклического процесса за счет полученного извне тепла. Для работы тепловой машины по циклическому процессу необходимо наличие как нагревателя — тела, от которого газ получает тепло, так и холодильника — тела, которому газ отдает избыточное тепло (иначе такая тепловая машина была бы вечным двигателем второго рода!).

*Кэффициентом полезного действия (КПД) тепловой машины* называется величина

$$\eta = \frac{A^*}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1},$$

где  $A^*$  — работа газа в цикле,  $Q_1$  — теплота, полученная от нагревателя, а  $Q_2$  — теплота, отданная холодильнику ( $\Delta U$  газа за цикл равно нулю, и из первого начала термодинамики следует, что  $A^* = Q_1 - Q_2$ ). Французский ученый С. Карно доказал, что из всех тепловых машин, работающих в контакте с нагревателем  $T_1$  и холодильником  $T_2$  ( $T_2 < T_1$ ) максимально возможный КПД, равный

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

достигается в равновесном (обратимом) *цикле Карно*, состоящем из двух изотерм с температурами  $T_1$  и  $T_2$  и двух адиабат. Теорема Карно является следствием второго закона термодинамики.

*Холодильная машина*, или просто *холодильник* — это тепловая машина, в которой работа внешних сил над газом (или другим рабочим телом)  $A = -A^* > 0$  используется для переноса тепла от холодного тела (в бытовом холодильнике это морозильная камера) к более горячему (для бытового холодильника это окружающий воздух). Закон сохранения энергии для холодильника имеет вид  $Q_1 = Q_2 + A$ , где  $A$  — работа, совершаемая электрической сетью, к которой подсоединен холодильник (она выражается через среднюю мощность холодильника:  $A = Pt$ ),  $Q_2$  — теплота, отобранная от охлаждаемых продуктов,  $Q_1$  — теплота, отданная окружающему воздуху. Видно, что включенный холодильник обогревает воздух в комнате.

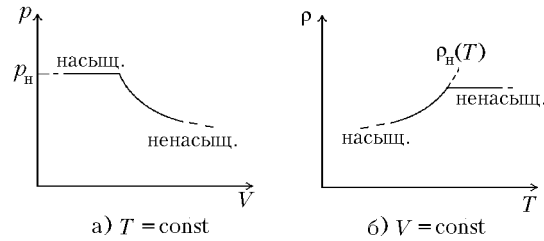


Рис. 36

► **Пар.** В тех случаях, когда газ образуется в результате испарения жидкости или может конденсироваться, его называют паром. Например, мы говорим, что в воздухе находится водяной пар (атмосферный воздух находится в контакте с водой морей, озер и рек), но не называем азот воздуха парами азота. В то же время над поверхностью жидкого азота в сосуде Дьюара присутствуют пары азота. Испарение жидкости происходит за счет того, что некоторые молекулы, находящиеся на ее свободной поверхности, преодолевают силы межмолекулярного притяжения и вылетают в пространство над жидкостью. С другой стороны, часть молекул пара, падающих на поверхность жидкости, «захватывается» этой жидкостью — пар конденсируется. Если пар над поверхностью жидкости не удалять (закрытый сосуд), то в системе жидкость-пар установится динамическое равновесие: число молекул, испаряющихся с поверхности в единицу времени, будет равно числу возвращающихся молекул. Такой пар называют *насыщенным*.

Плотность насыщенного пара  $\rho_n$  и его давление  $p_n = \rho_n RT / M$  определяются условиями динамического равновесия, они зависят только от температуры жидкости и пара, т.е. при данной температуре не зависят от объема пара. Если при постоянной температуре медленно увеличивать объем сосуда, то плотность пара и его давление будут оставаться постоянными, т.е. пара будет все больше, а жидкости все меньше. Когда вся жидкость превратится в пар, его плотность и давление начнут уменьшаться обратно пропорционально объему (рис. 36 а); такой пар называют *ненасыщенным*.

При обратном изотермическом сжатии ненасыщенного пара он превратится в насыщенный и начнется конденсация жидкости.

Превратить ненасыщенный пар в насыщенный можно не только сжатием, но и охлаждением. Как показывает опыт, при увеличении температуры  $\rho_n$  возрастает. Если охладить сосуд с ненасыщенным паром до такой температуры  $T$ , при которой его плотность (она при изохорном охлаждении не меняется) станет равна плотности насыщенного пара  $\rho_n(T)$ , то начнется конденсация жидкости из пара (рис. 36 б).



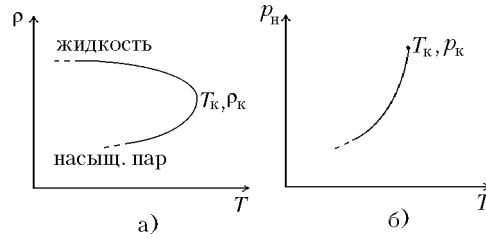


Рис. 37

► **Критическая температура.** На рис. 37 а изображены температурные зависимости плотности самой жидкости (верхняя кривая) и плотности ее насыщенного пара (нижняя кривая). Плотность жидкости уменьшается за счет теплового расширения, плотность пара, наоборот, возрастает. При некоторой температуре  $T_k$ , которую называют *критической температурой*, плотности жидкости и насыщенного пара сравниваются, т.е. различие между ними полностью исчезает. При  $T > T_k$  не существует состояния, содержащего пар в равновесии с жидкостью, — при любом сжатии вещество будет оставаться однородным. Поэтому состояние при  $T > T_k$  называют иногда истинно газовым (хотя этот «газ» может быть очень плотным), в отличие от насыщенного или ненасыщенного пара при  $T < T_k$  (другой, более строгий взгляд на обсуждавшееся выше различие между паром и газом). На рис. 37 б изображена зависимость давления насыщенного пара  $p_n$  от температуры. Точка обрыва графика соответствует критической температуре, давление  $p_k$  в этой точке называют *критическим давлением* (или давлением в критической точке).

При температурах, далеких от  $T_k$ , пока плотность пара мала по сравнению с плотностью жидкости, давление  $p_n$  можно вычислять по формуле Менделеева—Клапейрона, но при приближении к  $T_k$  уравнение состояния идеального газа становится неприменимым, и надо использовать более сложное уравнение состояния реального газа.

Приведем критические параметры ряда веществ. Для воды  $t_k = 374,15\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p_k = 221,1\text{ атм}$ ,  $\rho_k = 315\text{ кг/м}^3$ , для азота  $t_k = -147,1\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p_k = 33,9\text{ атм}$ , для кислорода  $t_k = -118,8\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p_k = 50,3\text{ атм}$ , для водорода  $t_k = -239,8\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p_k = 13\text{ атм}$ , для гелия  $t_k = -267,9\text{ }^\circ\text{C}$  ( $5,25\text{ К}$ ),  $p_k = 2\text{ атм}$ . Видно, что все основные газы, составляющие земную атмосферу, могут быть сжижены только в специальных лабораторных условиях.

► **Влажность.** *Абсолютной влажностью* воздуха называют плотность водяного пара в нем  $\rho_n$ . Парциальное давление пара

$$p_n = \frac{\rho_n}{M}RT$$

иногда называют упругостью водяного пара ( $M = 18\text{ г/моль}$  — мо-

лярная масса воды). *Относительная влажность* воздуха  $\theta$  — это отношение парциального давления пара к давлению насыщенного пара при той же температуре

$$\theta = \frac{p_{\text{п}}}{p_{\text{н}}}.$$

Поскольку давление насыщенного пара  $p_{\text{н}} = \rho_{\text{н}} RT/M$ , то

$$\theta = \frac{\rho_{\text{п}}}{\rho_{\text{н}}}.$$

При охлаждении ненасыщенного водяного пара с абсолютной влажностью  $\rho_{\text{п}}$  до такой температуры  $T$ , при которой  $\rho_{\text{н}}(T) = \rho_{\text{п}}$ , начнется процесс конденсации. Эту температуру называют *точкой росы* (для данной абсолютной влажности  $\rho_{\text{п}}$ ).

► **Кипение.** Кипение — это процесс интенсивного испарения жидкости в объеме, сопровождающийся образованием и ростом пузырьков и активным перемешиванием жидкости. Чтобы понять, почему происходит кипение, рассмотрим условия равновесия парового пузырька, случайно оказавшегося в жидкости. Давление жидкости на поверхности пузырька  $p = p_0 + \rho gh$ , где  $p_0$  — внешнее (атмосферное) давление,  $\rho$  — плотность жидкости, а  $h$  — глубина, на которой находится пузырек. Давление пара в пузырьке равно давлению насыщенного пара  $p_{\text{н}}$  при данной температуре. Если  $p > p_{\text{н}}$ , то пузырек быстро схлопнется. Если же  $p < p_{\text{н}}$ , то пузырек начнет расширяться, причем из-за испарения с его поверхности давление в нем будет оставаться равным  $p_{\text{н}}$ . Растущий пузырек будет всплывать на поверхность, поскольку сила Архимеда намного превосходит силу тяжести, и приводить в движение окружающие слои жидкости — начнется кипение. Температуру  $T_{\text{кип}}$ , при которой давление насыщенного пара сравнивается с атмосферным, называют *температурой кипения*. При нормальном давлении атмосферы  $p_0 = 10^5$  Па температура кипения  $t_{\text{к}} = 100$  °С. Это означает, что давление насыщенного водяного пара при 100 °С равно  $10^5$  Па. Уменьшение атмосферного давления приводит к снижению температуры кипения, а увеличение  $p_0$  — к повышению  $T_{\text{кип}}$  (см. рис. 37б). На вершине Эвереста атмосферное давление равно  $\approx 3 \cdot 10^4$  Па, и вода кипит при 70 °С. В кастрюле-скороварке давление равно  $\approx 1,8 \cdot 10^5$  Па, поэтому кипение воды и приготовление пищи в такой кастрюле происходит при 117 °С.

**Вопрос.** В бак с кипящей водой опускают кастрюлю с водой так, чтобы она не касалась дна и стенок бака. Закипит ли вода в кастрюле?

**Ответ.** Нет, не закипит. Для поддержания процесса кипения требуется постоянный приток теплоты, обеспечивающий интенсивное испарение во всем объеме. Вода в баке имеет температуру 100 °С, поэтому, когда вода в кастрюле нагреется до 100 °С, приток тепла к ней прекратится.

► **Поверхностное натяжение жидкостей.** У молекул, находящихся на свободной поверхности жидкости, число «соседей», а значит и число межмолекулярных связей меньше, чем у молекул, находящихся в объеме. Кроме того, средняя энергия связи у поверхностных и внутренних молекул жидкости тоже различна. Поэтому жидкость обладает *поверхностной энергией*  $E_{\text{пов}}$ , пропорциональной площади  $S$  свободной поверхности жидкости:

$$E_{\text{пов}} = \sigma S. \quad (16)$$

Величина  $\sigma$  называется *коэффициентом поверхностного натяжения* жидкости. Для воды  $\sigma = 75,6$  мН/м при  $0^\circ\text{C}$  и  $\sigma = 60,8$  мН/м при  $90^\circ\text{C}$ .

Работа  $A$ , совершаемая при изотермическом увеличении площади поверхности жидкости на  $\Delta S$ , равна  $A = \sigma \Delta S$ . Если поверхность жидкости прямоугольная, то  $\Delta S = l \Delta x$ , где  $l$  — ширина прямоугольника, а  $\Delta x$  — перемещение. В этом случае  $A = F \Delta x$ , где  $F = \Delta E_{\text{пов}} / \Delta x$  — сила, действующая против силы поверхностного натяжения  $F_{\text{пов}}$ , стремящейся уменьшить площадь свободной поверхности жидкости. Эта сила направлена по касательной к поверхности, перпендикулярно к линии границы участка поверхности, на который она действует. Из формулы (16) следует, что *сила поверхностного натяжения* пропорциональна длине границы участка поверхности жидкости:  $F_{\text{пов}} = \sigma l$ .

**Вопрос.** Опыт показывает, что при увеличении температуры коэффициент поверхностного натяжения уменьшается. Как вы думаете, при какой температуре  $\sigma(T)$  обратится в ноль?

**Ответ.** При критической температуре, когда исчезнет различие между жидкостью и паром.

Молекулы жидкости взаимодействуют не только между собой, но и с молекулами стенки сосуда. В зависимости от соотношения поверхностных энергий на различных границах (жидкость — пар, жидкость — твердое тело и твердое тело — пар) форма поверхности жидкости вблизи твердой стенки (мениск) выглядит по-разному (рис. 38). Наибольший интерес представляют два крайних случая. При полном *смачивании* жидкость стремится увеличить площадь своего контакта со стенкой (это приводит к уменьшению полной поверхностной энергии). В случае, когда жидкость *не смачивает* стенку, эта площадь минимальна.

► **Капиллярные явления.** В узких капиллярах мениск имеет форму полусферы, выпуклой вниз для смачивающей жидкости и выпуклой вверх для несмачивающей жидкости (рис. 38). Кроме сил давления со стороны жидкости и атмосферного воздуха на поверхность жидкости действует сила поверхностного

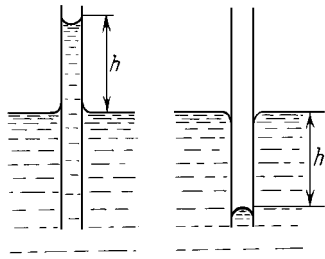


Рис. 38

натяжения  $F_{\text{пов}} = 2\pi R\sigma$ , где  $R$  — радиус капилляра. Если жидкость смачивает стенку, то  $F_{\text{пов}}$  направлена вверх. Поэтому жидкость в капилляре поднимается на высоту  $h$ . Ее можно найти, приравняв  $F_{\text{пов}}$  силе тяжести, действующей на столб жидкости высотой  $h$ :

$$h = \frac{2\sigma}{\rho g R},$$

где  $\rho$  — плотность жидкости. Если жидкость не смачивает стенку, то сила поверхностного натяжения  $F_{\text{пов}}$  будет направлена вниз. Уровень жидкости в капилляре будет ниже уровня жидкости в сосуде на величину  $h$ , которую можно найти по этой же формуле.

► **Твердые тела.** Твердые тела бывают *кристаллическими* и *аморфными*. Кристаллическими называют тела, в которых молекулы и атомы расположены в строго чередующемся порядке и образуют правильную *кристаллическую решетку*. Ячейка кристаллической решетки — элементарная повторяющаяся единица — может иметь простую геометрию и содержать всего несколько атомов (алмаз, поваренная соль), а может быть весьма сложной и содержать сотни тысяч атомов (кристаллы биополимеров). К кристаллическим телам относятся металлы, многие природные минералы и другие вещества.

В аморфных телах кристаллической решетки, связывающей между собой все атомы, нет, хотя каждый атом и молекула прочно связаны с соседними. Аморфные твердые тела во многом близки к жидкостям. К ним относятся стекло, резина, пластмассы.

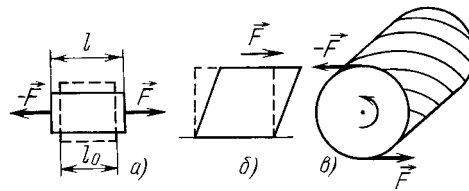


Рис. 39

Отличие твердых тел от жидкостей состоит в том, что они сопротивляются деформации — изменению своей формы. Примеры различных видов деформации — растяжения, сдвига и кручения — показаны на рис. 40. Рассмотрим простейшую деформацию — растяжение. Пусть к цилиндру длиной  $l_0$  и площадью  $S$  поперечного сечения приложены растягивающие силы  $F$  (рис. 39 а). Величину

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0},$$

где  $l$  — длина растянутого цилиндра, называют *относительной деформацией*, а величину  $\sigma = F/S$ , имеющую размерность давления — *напряжением*. Типичная зависимость  $\sigma$  от  $\varepsilon$  показана на рис. 40.

При малых деформациях напряжение пропорционально деформации, и после снятия нагрузки форма тела восстанавливается. Такие деформации называют *упругими*. Для них выполняется *закон Гука*

$$\sigma = E\varepsilon,$$

где коэффициент пропорциональности  $E$  — *модуль Юнга*, который не зависит от размеров образца и определяется лишь свойствами материала, из которого он изготовлен. Модуль Юнга имеет размерность давления и измеряется в паскалях. Для металлов модуль Юнга по порядку величины равен  $10^{11}$  Па. Дальнейшее увеличение деформации приводит к тому, что зависимость  $\sigma(\varepsilon)$  становится нелинейной, и снятие нагрузки приводит к неполному восстановлению формы тела.



Рис. 40

Такие деформации называются *пластическими*. Наконец, при достижении некоторых значений  $\varepsilon$  и  $\sigma$  (предел прочности) образец разрушается.

**Вопрос.** Как жесткость  $k$  (см. стр. 0) упругого стержня выражается через его размеры и модуль Юнга?

**Ответ.** Подставляя в закон Гука выражения для  $\sigma$  и  $\varepsilon$ , получим, что  $k = ES/l$ .

► **Тепловое расширение жидкостей и твердых тел.** При повышении температуры жидкостей или твердых тел обычно происходит увеличение их объема.

С точки зрения молекулярно-кинетической теории тепловое расширение тел, имеющих простое молекулярное строение, можно качественно объяснить на основе кривой межатомного взаимодействия (рис. 29). При большей температуре амплитуда колебаний атомов около положения равновесия становится больше. Пока колебания происходят около дна потенциальной кривой, среднее расстояние между атомами остается равным  $r_0$ . При увеличении их амплитуды центральная точка колебаний смещается вправо от положения равновесия, т.е. среднее расстояние между атомами возрастает.

Для описания зависимости объема от температуры (при постоянном давлении) используют приближенную линейную формулу

$$V = V_0(1 + \beta t),$$

где  $t$  — температура по шкале Цельсия,  $V_0$  — объем при  $0^\circ\text{C}$ ,  $\beta$  — *температурный коэффициент объема*. Видно, что он равен относительному увеличению объема при нагревании на один градус.

Для ртути  $\beta \approx 1,8 \cdot 10^{-4}$  1/К, для большинства жидкостей  $\beta$  лежит в пределах  $5\text{--}15 \cdot 10^{-4}$  1/К. Для твердых тел определяют также *температурный коэффициент длины*  $\alpha$ , описывающий зависимость линейных размеров тела от температуры:

$$l = l_0(1 + \alpha t).$$

Например, для меди  $\alpha \approx 16,7 \cdot 10^{-6}$  1/К. Для *изотропных* веществ линейные размеры изменяются одинаково по всем направлениям, т.е.  $1 + \beta t = (1 + \alpha t)^3$ . Учитывая малость  $\alpha$ , получаем соотношение между  $\alpha$  и  $\beta$  для твердых тел:  $\beta \approx 3\alpha$ .

Одно из самых распространенных в природе веществ — вода — проявляет аномальное поведение в зависимости объема от температуры. Во-первых, плотность воды при  $0^\circ\text{C}$  больше, чем плотность льда, а для большинства веществ плотность при плавлении уменьшается. Во-вторых, при нагревании воды от  $0^\circ\text{C}$  до  $4^\circ\text{C}$  ее объем не увеличивается, а уменьшается, т.е. плотность воды имеет максимальное значение при  $4^\circ\text{C}$ . Оба этих аномальных свойства играют большую роль в зарождении и поддержании жизни на Земле. К моменту начала замерзания водоемов температура воды на поверхности  $0^\circ\text{C}$ , а температура более глубоких (более плотных) слоев воды возрастает с глубиной до  $4^\circ\text{C}$ . Дальнейшее охлаждение воды идет без конвекции, только за счет теплопроводности, т.е. очень медленно. Образовавшийся на поверхности лед имеет плотность меньшую, чем плотность воды, и поэтому не опускается на дно водоема.