

Молекулярная физика и термодинамика

Данное пособие посвящено второму разделу «Молекулярная физика. Термодинамика» кодификатора ЕГЭ по физике. Оно охватывает следующие темы.

- *Тепловое движение атомов и молекул вещества. Броуновское движение. Диффузия. Экспериментальные доказательства атомистической теории. Взаимодействие частиц вещества.*
- *Модели строения газов, жидкостей и твёрдых тел.*
- *Модель идеального газа. Связь между давлением и средней кинетической энергией теплового движения молекул идеального газа. Абсолютная температура. Связь температуры газа со средней кинетической энергией его частиц. Уравнение $p = nkT$. Уравнение Менделеева – Клапейрона.*
- *Изопроцессы: изотермический, изохорный, изобарный, адиабатный процессы.*
- *Насыщенные и ненасыщенные пары. Влажность воздуха.*
- *Изменение агрегатных состояний вещества: испарение и конденсация, кипение жидкости, плавление и кристаллизация. Изменение энергии в фазовых переходах.*
- *Внутренняя энергия. Тепловое равновесие. Теплопередача. Количество теплоты. Удельная теплоёмкость вещества. Уравнение теплового баланса.*
- *Работа в термодинамике. Первый закон термодинамики.*
- *Принципы действия тепловых машин. КПД тепловой машины. Второй закон термодинамики. Проблемы энергетики и охрана окружающей среды.*

Пособие содержит также некоторый дополнительный материал, не входящий в кодификатор ЕГЭ (но входящий в школьную программу!). Этот материал позволяет лучше понять рассматриваемые темы.

Содержание

1	Основные положения молекулярно-кинетической теории	4
1.1	Атомы и молекулы	4
1.2	Тепловое движение атомов и молекул	5
1.3	Взаимодействие частиц вещества	6
2	Газы, жидкости и твёрдые тела	8
2.1	Газы	8
2.2	Твёрдые тела	8
2.3	Жидкости	10
3	Основные формулы молекулярной физики	11
4	Температура	13
4.1	Термодинамическая система	13
4.2	Тепловое равновесие	13
4.3	Температурная шкала. Абсолютная температура	14
5	Уравнение состояния идеального газа	15
5.1	Средняя кинетическая энергия частиц газа	15
5.2	Основное уравнение МКТ идеального газа	16
5.3	Энергия частиц и температура газа	16
5.4	Уравнение Менделеева — Клапейрона	17
6	Изопроцессы	18
6.1	Термодинамический процесс	18
6.2	Изотермический процесс	18
6.3	Графики изотермического процесса	19
6.4	Изобарный процесс	20
6.5	Графики изобарного процесса	21
6.6	Изохорный процесс	22
6.7	Графики изохорного процесса	23
7	Насыщенный пар	25
7.1	Испарение и конденсация	25
7.2	Динамическое равновесие	25
7.3	Свойства насыщенного пара	26
7.4	Влажность воздуха	27
8	Внутренняя энергия	29
8.1	Внутренняя энергия одноатомного идеального газа	29
8.2	Функция состояния	30
8.3	Изменение внутренней энергии: совершение работы	30
8.4	Изменение внутренней энергии: теплопередача	30
8.5	Теплопроводность	31
8.6	Конвекция	31
8.7	Тепловое излучение	32
9	Количество теплоты	34
9.1	Удельная теплоёмкость вещества	34
9.2	Уравнение теплового баланса	35

10 Фазовые переходы	36
10.1 Плавление и кристаллизация	36
10.2 График плавления	37
10.3 Удельная теплота плавления	38
10.4 График кристаллизации	39
10.5 Парообразование и конденсация	40
10.6 Кипение	41
10.7 График кипения	42
10.8 График конденсации	43
11 Первый закон термодинамики	44
11.1 Работа газа в изобарном процессе	44
11.2 Работа газа в произвольном процессе	45
11.3 Работа, совершаемая над газом	45
11.4 Первый закон термодинамики	46
11.5 Применение первого закона термодинамики к изопротессам	46
11.6 Адиабатный процесс	47
12 Тепловые машины	48
12.1 Тепловые двигатели	48
12.2 Холодильные машины	50
12.3 Тепловая машина Карно	51
12.4 Тепловые двигатели и охрана окружающей среды	53
13 Второй закон термодинамики	54
13.1 Необратимость процессов в природе	54
13.2 Постулаты Клаузиуса и Кельвина	54
13.3 Эквивалентность постулатов Клаузиуса и Кельвина	55
13.4 Обратимые процессы	55
13.5 Обратимость машины Карно	56

1 Основные положения молекулярно-кинетической теории

Великому американскому физику Ричарду Фейнману, автору знаменитого курса «Фейнмановские лекции по физике», принадлежат замечательные слова:

Если бы в результате какой-то мировой катастрофы все накопленные научные знания оказались бы уничтоженными и к грядущим поколениям живых существ перешла бы только одна фраза, то какое утверждение, составленное из наименьшего количества слов, принесло бы наибольшую информацию? Я считаю, что это — *атомная гипотеза* (можете называть ее не гипотезой, а фактом, но это ничего не меняет): *все тела состоят из атомов — маленьких телец, которые находятся в непрерывном движении, притягиваются на небольшом расстоянии, но отталкиваются, если одно из них плотнее прижать к другому*. В одной этой фразе... содержится невероятное количество информации о мире, стоит лишь приложить к ней немного воображения и чуть соображения.

В этих словах заключена суть *молекулярно-кинетической теории* (МКТ) строения вещества. А именно, основными положениями МКТ являются следующие три утверждения.

1. Любое вещество состоит из мельчайших частиц — молекул и атомов. Они расположены в пространстве дискретно, то есть на некоторых расстояниях друг от друга.
2. Атомы или молекулы вещества находятся в состоянии беспорядочного движения¹, которое никогда не прекращается.
3. Атомы или молекулы вещества взаимодействуют друг с другом силами притяжения и отталкивания, которые зависят от расстояний между частицами.

Эти положения являются обобщением многочисленных наблюдений и экспериментальных фактов. Давайте рассмотрим подробнее эти положения и приведём их опытное обоснование.

1.1 Атомы и молекулы

Возьмём бумажный листок и начнём делить его на всё более и более мелкие части. На каждом ли шаге мы будем получать кусочки именно *бумаги*, или на каком-то этапе появится нечто новое?

Первое положение МКТ говорит нам о том, что вещество не является делимым до бесконечности. Рано или поздно мы дойдём до «последнего рубежа» — мельчайших частиц данного вещества. Эти частицы — атомы и молекулы. Их также можно разделить на части, но тогда исходное вещество прекратит своё существование.

Атом — это наименьшая частица данного *химического элемента*, сохраняющая все его химические свойства. Химических элементов не так много — все они сведены в таблицу Менделеева.

Молекула — это наименьшая частица данного вещества (не являющегося химическим элементом), сохраняющая все его химические свойства. Молекула состоит из двух или более атомов одного или нескольких химических элементов.

Например, H_2O — это молекула воды, состоящая из двух атомов водорода и одного атома кислорода. Разделив её на атомы, мы перестанем иметь дело в веществе под названием «вода». Далее, разделив атомы Н и О на составные части, мы получим набор протонов, нейтронов и электронов и тем самым потеряем информацию о том, что поначалу это были водород и кислород.

¹Это движение называется *тепловым движением*.

Размер атома или молекулы (состоящей из небольшого числа атомов) составляет порядка 10^{-8} см. Это настолько малая величина, что атом невозможно разглядеть ни в какой оптический микроскоп.

Атомы и молекулы называются для краткости просто *частицами* вещества. Чем именно является частица — атомом или молекулой — в каждом конкретном случае установить нетрудно. Если речь идёт о химическом элементе, то частицей будет атом; если же рассматривается сложное вещество, то его частица — это молекула, состоящая из нескольких атомов.

Далее, первое положение МКТ утверждает, что частицы вещества не заполняют пространство непрерывно. Частицы расположены *дискретно*, то есть как бы в отдельных точках. Между частицами имеются промежутки, величина которых может меняться в некоторых пределах.

В пользу первого положения МКТ свидетельствует явление *теплового расширения* тел. А именно, при нагревании увеличиваются расстояния между частицами вещества, и размеры тела возрастают. При охлаждении, наоборот, расстояния между частицами уменьшаются, в результате чего тело сжимается.

Ярким подтверждением первого положения МКТ служит также *диффузия* — взаимное проникновение соприкасающихся веществ друг в друга.

Например, на рис. 1 показан² процесс диффузии в жидкости. Частицы растворимого вещества помещены в стакан с водой и расположены вначале в верхней левой части стакана. С течением времени частицы перемещаются (как говорят, *диффундируют*) из области высокой концентрации в область низкой концентрации. В конце концов концентрация частиц становится везде одинаковой — частицы равномерно распределяются по всему объёму жидкости.

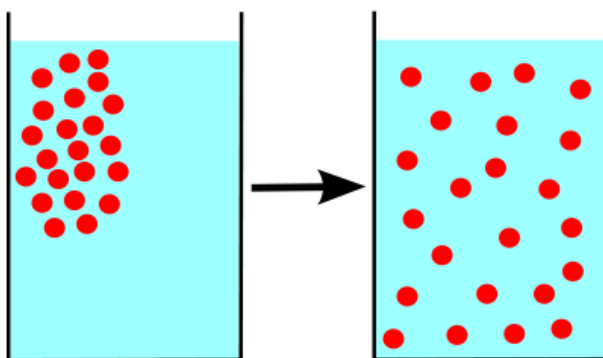


Рис. 1. Диффузия в жидкости

Как объяснить диффузию с точки зрения молекулярно-кинетической теории? Очень просто: частицы одного вещества проникают в промежутки между частицами другого вещества. Диффузия идёт тем быстрее, чем больше эти промежутки — поэтому легче всего смешиваются друг с другом газы (в которых расстояния между частицами много больше размеров самих частиц).

1.2 Тепловое движение атомов и молекул

Напомним ещё раз формулировку второго положения МКТ: *частицы вещества совершают беспорядочное движение (называемое также тепловым движением), которое никогда не прекращается.*

Опытным подтверждением второго положения МКТ служит опять-таки явление диффузии — ведь взаимное проникновение частиц возможно лишь при их непрерывном движении!

²Изображение с сайта en.wikipedia.org.

Но наиболее ярким доказательством вечного хаотического движения частиц вещества является *броуновское движение*. Так называется непрерывное беспорядочное движение *броуновских частиц* — пылинок или крупинок (размерами $10^{-5} - 10^{-4}$ см), взвешенных в жидкости или газе.

Броуновское движение получило своё название в честь шотландского ботаника Роберта Броуна, увидевшего в микроскоп непрерывную пляску взвешенных в воде частиц цветочной пыльцы. В доказательство того, что это движение совершается вечно, Броун нашёл кусок кварца с полостью, заполненной водой. Несмотря на то, что вода попала туда много миллионов лет назад, оказавшиеся там соринки продолжали своё движение, которое ничем не отличалось от того, что наблюдалось в других опытах.

Причина броуновского движения заключается в том, что взвешенная частица испытывает нескомпенсированные удары со стороны молекул жидкости (газа), причём в силу хаотичности движения молекул величина и направление результирующего воздействия абсолютно непредсказуемы. Поэтому броуновская частица описывает сложные зигзагообразные траектории (рис. 2)³.

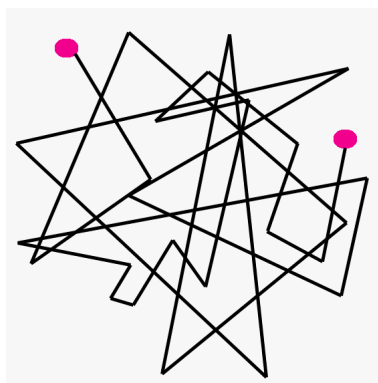


Рис. 2. Броуновское движение

Размеры броуновских частиц в 1000–10000 раз превышают размер атома. С одной стороны, броуновская частица достаточно мала и пока ещё «чувствует», что в разных направлениях по ней бьёт различное количество молекул; это различие в числе ударов приводит к заметным перемещениям броуновской частицы. С другой стороны, броуновские частицы достаточно велики для того, чтобы их можно было разглядеть в микроскоп.

Кстати говоря, броуновское движение может рассматриваться и как доказательство самого факта существования молекул, т. е. также может служить опытным обоснованием первого положения МКТ.

1.3 Взаимодействие частиц вещества

Третье положение МКТ говорит о взаимодействии частиц вещества: *атомы или молекулы взаимодействуют друг с другом силами притяжения и отталкивания, которые зависят от расстояний между частицами: при увеличении расстояний начинают преобладать силы притяжения, при уменьшении — силы отталкивания.*

О справедливости третьего положения МКТ свидетельствуют силы упругости, возникающие при деформациях тел. При растяжении тела увеличиваются расстояния между его частицами, и начинают преобладать силы притяжения частиц друг к другу. При сжатии тела расстояния между частицами уменьшаются, и в результате преобладают силы отталкивания. В обоих случаях упругая сила направлена в сторону, противоположную деформации.

³Изображение с сайта nv-magadan.narod.ru.

Другим подтверждением существования сил межмолекулярного взаимодействия служит наличие трёх агрегатных состояний вещества.

В газах молекулы удалены друг от друга на расстояния, значительно превышающие размеры самих молекул (в воздухе при нормальных условиях — примерно в 1000 раз). На таких расстояниях силы взаимодействия между молекулами практически отсутствуют, поэтому газы занимают весь предоставленный им объём и легко сжимаются.

В жидкостях промежутки между молекулами сравнимы с размерами молекул. Силы молекулярного притяжения весьма ощутимы и обеспечивают сохранение жидкостями объёма. Но для сохранения жидкостями ещё и формы эти силы недостаточно велики — жидкости, как и газы, принимают форму сосуда.

В твёрдых телах силы притяжения между частицами очень велики: твёрдые тела сохраняют не только объём, но и форму.

Переход вещества из одного агрегатного состояния в другое является результатом изменения величины сил взаимодействия между частицами вещества. Сами частицы остаются при этом неизменными.

2 Газы, жидкости и твёрдые тела

В предыдущем разделе, посвящённом основным положениям МКТ, мы вкратце описали молекулярное строение газов, жидкостей и твёрдых тел. Остановимся на этом вопросе подробнее.

2.1 Газы

Газы — самый простой объект для изучения в молекулярно-кинетической теории. Почему? Дело в том, что средние расстояния между частицами газов намного превышают размеры самих частиц. В промежутках между соударениями частицы газа проходят расстояния, на несколько порядков превышающие собственные размеры (рис. 3).

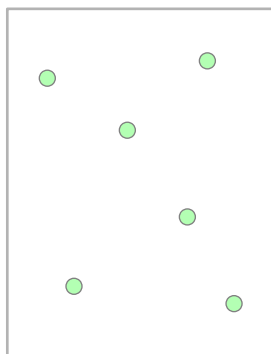


Рис. 3. Частицы газа

Например, в воздухе при нормальных условиях длина свободного пробега молекулы составляет примерно 10^{-5} см. Это на три порядка превышает средний размер молекулы (10^{-8} см).

При таких больших расстояниях между частицами силы межмолекулярного взаимодействия оказываются весьма незначительными. *Во многих ситуациях взаимодействием частиц газа на расстоянии можно пренебречь и учитывать лишь их соударения друг с другом.* Вот почему изучать газы гораздо проще, чем жидкости или твёрдые тела.

Не испытывая сильного притяжения со стороны других частиц, любая частица газа обладает полной свободой передвижения и может оказаться в любом месте сосуда. *Поэтому газы не имеют ни фиксированной формы, ни фиксированного объёма.* Мы можем поместить данную порцию газа в какой угодно сосуд, и газ неизменно займёт весь предоставленный ему объём. В зависимости от объёма сосуда будут изменяться лишь средние расстояния между частицами газа.

Способность газов менять свой объём находит широчайшее применение в технике. Функционирование тепловых двигателей и многих других устройств основано в конечном счёте на том, что газ при расширении перемещает поршень и совершает работу.

2.2 Твёрдые тела

Если сравнивать с газами, то твёрдые тела являются их полной противоположностью. Ни о какой свободе передвижения частицы твёрдых тел даже «не помышляют».

В твёрдых телах частицы расположены весьма близко друг к другу: расстояния между частицами порядка размера самих частиц. Силы взаимодействия между частицами твёрдого тела очень велики; расположение частиц в пространстве обладает периодической повторяемостью и образует так называемую *кристаллическую решётку*.

Например, на рис. 4 представлена пространственная модель кристаллической решётки кремния⁴. Шарики — это атомы кремния, а трубки между шариками изображают силы взаимодействия между атомами.

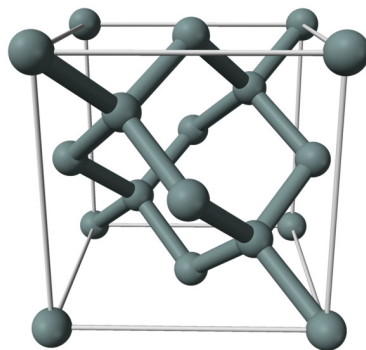


Рис. 4. Пространственная модель кристаллической решётки

Атомы кремния, как видите, расположены в пространстве периодическим образом, причём каждый атом сцеплен с четырьмя другими атомами. На рис. 5 мы видим плоское изображение той же самой кристаллической решётки (вдобавок показаны электроны, находящиеся на внешних оболочках атомов кремния).

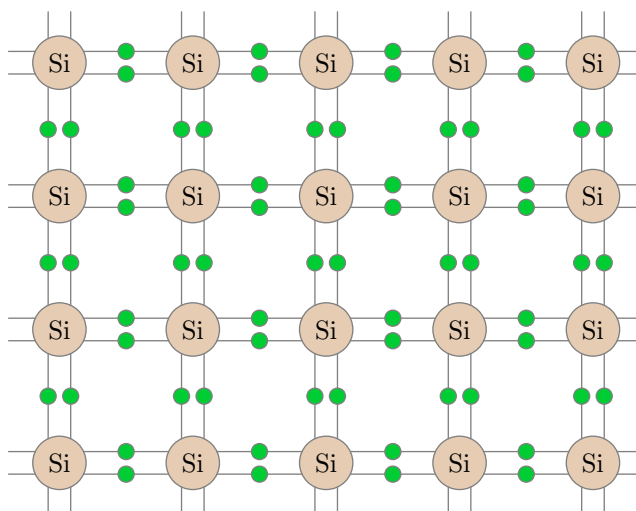


Рис. 5. Плоское изображение кристаллической решётки

Точки пространства, в которых находятся частицы твёрдого тела, называются *узлами* кристаллической решётки.

На самом деле частицы не покоятся в узлах кристаллической решётки, а совершают *тепловое движение* — колеблются относительно этих самых узлов. Таким образом, узел кристаллической решётки — это положение равновесия частицы, в небольшой окрестности которого частица постоянно находится. Чтобы покинуть область своего обитания (выскочить из узла), частице нужна очень большая энергия; произойти такое событие может лишь при чрезвычайно редком стечении обстоятельств. Имея столь жёсткую внутреннюю структуру, *твёрдое тело сохраняет неизменными свою форму и свой объём.*

⁴Автор картинки — [Ben Mills](#).

2.3 Жидкости

По своим свойствам жидкости занимают промежуточное положение между газами и твёрдыми телами: *жидкости сохраняют объём, но не форму*. Мы можем говорить об одном литре воды, переливая её из сосуда в сосуд; но при этом вода принимает форму сосуда.

Как и в твёрдых телах, частицы жидкости упакованы весьма плотно и совершают колебания около некоторых положений равновесия. Попытка сжатия жидкости немедленно приводит к деформациям самих молекул и встречает мощное сопротивление: жидкости, в отличие от газов, практически не сжимаемы.

Однако, в отличие от твёрдых тел, частица жидкости не привязана навсегда к своему положению равновесия: спустя некоторое время она скачком меняет его на новое положение и колеблется в окружении новых частиц. Затем — новый скачок, новый период «осёдлой жизни», и так далее (рис. 6). Если частицы твёрдых тел можно сравнить с людьми, имеющими свой дом, то частицы жидкостей — это кочевники, постоянно меняющие места своих стоянок.

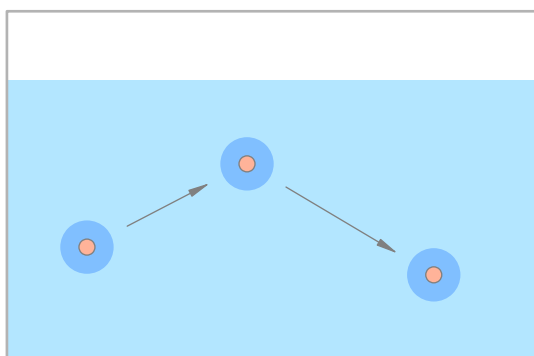


Рис. 6. «Осёдло-кочевая жизнь» молекулы жидкости

На рисунке мы видим молекулу жидкости, время от времени меняющую место своего расположения. «Ореол», окружающий молекулу, изображает область осёдлой жизни, внутри которой молекула совершает тепловые колебания. Теоретические расчёты показывают, что за время осёдлой жизни молекула совершает несколько десятков-сотен колебаний внутри области осёдлой жизни.

Силы притяжения между частицами жидкости достаточно велики для того, чтобы объём сохранялся фиксированным. Но ограниченность времени осёдлой жизни частиц придаёт жидкостям текучесть: жидкости не сохраняют форму.

Рассмотрим для примера воду в стакане. Скачки молекул из одного осёдлого положения в другое происходят равновероятно по всем направлениям. Но если стакан наклонить, то в определённых участках воды сила тяжести задаст преимущественное направление этих скачков, и форма воды в стакане поменяется. Таково в общих чертах объяснение текучести.

3 Основные формулы молекулярной физики

Введём основные величины молекулярной физики и соотношения между ними.

m — масса вещества, V — объём вещества, $\rho = \frac{m}{V}$ — плотность вещества (масса единицы объёма). Отсюда

$$m = \rho V.$$

N — число частиц вещества (атомов или молекул).

m_0 — масса частицы вещества. Тогда

$$m = m_0 N.$$

$n = \frac{N}{V}$ — концентрация вещества (число частиц в единице объёма), $[n] = \text{м}^{-3}$. Отсюда

$$N = nV.$$

Что получится, если m_0 умножить на n ? Произведение массы частицы на число частиц в единице объёма даст массу единицы объёма, т. е. плотность. Формально:

$$m_0 n = m_0 \frac{N}{V} = \frac{m_0 N}{V} = \frac{m}{V} = \rho.$$

Итак,

$$\rho = m_0 n.$$

Массы и размеры частиц невообразимо малы по нашим обычным меркам. Например, масса атома водорода порядка 10^{-24} г, размер атома порядка 10^{-8} см. Из-за столь малых значений масс и размеров число частиц в макроскопическом теле огромно.

Оперировать столь грандиозными числами, как число частиц, неудобно. Поэтому для измерения *количества вещества* используют специальную единицу — *моль*.

Один моль — это количество вещества, в котором содержится столько же атомов или молекул, сколько атомов содержится в 12 граммах углерода. А в 12 граммах углерода содержится примерно $6,02 \cdot 10^{23}$ атомов. Стало быть, в одном моле вещества содержится $6,02 \cdot 10^{23}$ частиц. Это число называется *постоянной Авогадро*: $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$.

Количество вещества обозначается ν . Это *число молей* данного вещества.

Что получится, если ν умножить на N_A ? Число молей, умноженное на число частиц в моле, даст общее число частиц:

$$N = \nu N_A.$$

Масса одного моля вещества называется *молярной массой* этого вещества и обозначается μ ($[\mu] = \text{кг/моль}$). Ясно, что

$$m = \mu \nu.$$

Как найти молярную массу химического элемента? Оказывается, для этого достаточно взглянуть в таблицу Менделеева! Нужно просто взять атомную массу A (число нуклонов) данного элемента — это будет его молярная масса, *выраженная в г/моль*. Например, для алюминия $A = 27$, поэтому молярная масса алюминия равна 27 г/моль или 0,027 кг/моль.

Почему так получается? Очень просто. Молярная масса углерода равна 12 г/моль по определению. В то же время ядро атома углерода содержит 12 нуклонов. Выходит, что каждый нуклон вносит в молярную массу 1 г/моль. Поэтому молярная масса химического элемента с атомной массой A оказывается равной A г/моль.

Молярная масса вещества, молекула которого состоит из нескольких атомов, получается простым суммированием молярных масс. Так, молярная масса углекислого газа CO_2 равна $12 + 16 \cdot 2 = 44$ г/моль = 0,044 кг/моль.

Будьте внимательны с молярными массами некоторых газов! Так, молярная масса газообразного водорода равна 2 г/моль, поскольку его молекула состоит из двух атомов (H_2). То же касается часто встречающихся в задачах азота и кислорода (N_2 , O_2). Вместе с тем, наиболее частый персонаж задач — гелий (He) — является одноатомным газом и имеет молярную массу 4 г/моль, предписанную таблицей Менделеева.

Ещё раз предостережение: **при расчётах не забывайте переводить молярную массу в кг/моль!** Если ваш ответ отличается от правильного на три порядка, то вы наверняка сделали именно эту, очень распространённую ошибку :-)

Что получится, если m_0 умножить на N_A ? Масса частицы, умноженная на число частиц в моле, даст массу моля, т. е. молярную массу:

$$\mu = m_0 N_A.$$

4 Температура

Мы часто используем слово «температура» в повседневной речи. А что такое температура? В данном разделе мы объясним физический смысл этого понятия.

В молекулярной физике и термодинамике рассматриваются *макроскопические* тела, т. е. тела, состоящие из огромного числа частиц. Например, в стакане воды содержится порядка 10^{25} молекул. Такое грандиозное число с трудом поддаётся осмыслению.

4.1 Термодинамическая система

Термодинамической системой называется макроскопическое тело или система тел, которые могут взаимодействовать друг с другом и с окружающими телами. Стакан с водой — пример термодинамической системы.

Термодинамическая система состоит из столь большого числа частиц, что совершенно невозможно описывать её поведение путём рассмотрения движения каждой молекулы в отдельности. Однако именно грандиозность числа молекул делает ненужным такое описание.

Оказывается, что состояние термодинамической системы можно характеризовать небольшим числом *макроскопических параметров* — величин, относящимся к системе в целом, а не к отдельным атомам или молекулам. Такими макроскопическими параметрами являются давление, объём, температура, плотность, теплоёмкость, удельное сопротивление и др.

Состояние термодинамической системы, при котором все макроскопические параметры остаются неизменными с течением времени, называется *тепловым равновесием*. В состоянии теплового равновесия прекращаются все макроскопические процессы: диффузия, теплопередача, фазовые переходы, химические реакции и т. д.⁵

Термодинамическая система называется *изолированной*, если она не может обмениваться энергией с окружающими телами. Чай в термосе — типичный пример изолированной системы.

4.2 Тепловое равновесие

Фундаментальный постулат, вытекающий из многочисленных опытных данных, гласит: *каково бы ни было начальное состояние тел изолированной системы, со временем в ней устанавливается тепловое равновесие*. Таким образом, тепловое равновесие — это состояние, в которое любая система, изолированная от окружающей среды, самопроизвольно переходит через достаточно большой промежуток времени.

Температура как раз и является величиной, характеризующей состояние теплового равновесия термодинамической системы.

Температура — это макроскопический параметр, значения которого одинаковы для всех частей термодинамической системы, находящейся в состоянии теплового равновесия. Попросту говоря, температура — это то, что является одинаковым для любых двух тел, которые находятся в тепловом равновесии друг с другом. При тепловом контакте тел с одинаковыми температурами между ними не будет происходить обмен энергией (теплообмен).

В общем же случае при установлении между телами теплового контакта теплообмен начнётся. Говорят, что тело, которое отдаёт энергию, имеет *более высокую температуру*, а тело, которое получает энергию — *более низкую температуру*. Температура, таким образом, указывает *направление теплообмена* между телами. В процессе теплообмена температура первого тела начнёт уменьшаться, температура второго тела — увеличиваться; при выравнивании температур теплообмен прекратится — наступит тепловое равновесие.

⁵Следует отметить, что тепловое равновесие является *динамическим равновесием*. Так, при тепловом равновесии жидкости и её насыщенного пара весьма интенсивно идут взаимные превращения жидкости и пара. Но это — процессы молекулярного масштаба, они происходят с одинаковыми скоростями и компенсируют друг друга. На макроскопическом уровне количество жидкости и пара со временем не меняется.

Особенность температуры заключается в том, что она *не аддитивна*: температура тела не равна сумме температур его частей. Этим температура отличается от таких физических величин, как масса, длина или объём. И по этой причине температуру нельзя измерить путём сравнения с эталоном.

Измеряют температуру с помощью *термометра*.

Для создания термометра выбирают какое-либо вещество (*термометрическое вещество*), какую-либо характеристику этого вещества (*термометрическую величину*), и используют зависимость термометрической величины от температуры. При этом выбор термометрического вещества и термометрической величины может быть весьма произвольным.

Так, в бытовых *жидкостных* термометрах термометрическим веществом является ртуть (или спирт), а термометрической величиной — длина столбика жидкости. Здесь используется линейная зависимость объёма жидкости от температуры.

В *идеально-газовых* термометрах используется линейная зависимость давления разреженного газа (близкого по своим свойствам к идеальному) от температуры.

Действие *электрических* термометров (*термометров сопротивления*) основано на температурной зависимости сопротивления чистых металлов, сплавов и полупроводников.

В процессе измерения температуры термометр приводится в тепловой контакт⁶ с телом, температура которого определяется. Показания термометра после наступления теплового равновесия — это и есть температура тела. При этом термометр показывает *свою* температуру!

4.3 Температурная шкала. Абсолютная температура

При установлении единицы температуры чаще всего поступают следующим образом. Берут две температуры (так называемые *реперные точки*) — температуру таяния льда и температуру кипения воды при нормальном атмосферном давлении. Первой температуре приписывают значение 0, второй — значение 100, а интервал между ними делят на 100 равных частей. Каждую из частей называют *градусом* (обозначают °C), а полученную таким образом температурную шкалу — *шкалой Цельсия*.

При измерениях по шкале Цельсия с помощью жидкостных термометров возникает одна трудность: разные жидкости при изменении температуры изменяют свой объём *по-разному*. Поэтому два термометра с различными жидкостями, приведённые в тепловой контакт с одним и тем же телом, могут показать разные температуры. От данного недостатка свободны идеально-газовые термометры — зависимость давления разреженного газа от температуры не зависит от вещества самого газа.

Кроме того, для температурной шкалы идеально-газового термометра существует естественное начало отсчёта (исчезает произвол выбора реперной точки!): *это та предельно низкая температура, при которой давление идеального газа постоянного объёма обращается в нуль*. Эта температура называется *абсолютным нулём температур*.

Температурная шкала, началом отсчёта которой является абсолютный нуль, а единицей температуры — градус Цельсия, называется *абсолютной температурной шкалой*.

Температура, измеряемая по абсолютной шкале, называется *абсолютной температурой* и обозначается буквой T . Единица абсолютной температуры называется *кельвином* (К).

Абсолютному нулю ($T = 0$) соответствует температура $t = -273,15^\circ\text{C}$. Поэтому связь абсолютной температуры и температуры по шкале Цельсия даётся формулой:

$$T = t + 273,15.$$

В задачах достаточно использовать формулу $T = t + 273$.

⁶В области температур выше 1000°C (раскалённые газы, расплавленные металлы) используются бесконтактные высокотемпературные термометры — *пирометры*. Их действие основано на измерении интенсивности теплового излучения в оптическом диапазоне.

5 Уравнение состояния идеального газа

Из трёх агрегатных состояний вещества наиболее простым для изучения является газообразное. В достаточно разреженных газах расстояния между молекулами намного больше размеров самих молекул (тогда как в жидкостях и твёрдых телах молекулы «упакованы» весьма плотно). Поэтому силы взаимодействия между молекулами таких газов очень малы.

Для описания разреженных газов в физике используется *модель идеального газа*. В рамках этой модели делаются следующие допущения.

1. Пренебрегаем размерами молекул. Иными словами, молекулы газа считаются материальными точками.
2. Пренебрегаем взаимодействием молекул на расстоянии.
3. Соударения молекул друг с другом и со стенками сосуда считаем абсолютно упругими.

Таким образом, *идеальный газ* — это газ, частицы которого являются не взаимодействующими на расстоянии материальными точками и испытывают абсолютно упругие соударения друг с другом и со стенками сосуда.

5.1 Средняя кинетическая энергия частиц газа

Оказывается, что ключевую роль в описании идеального газа играет средняя кинетическая энергия его частиц.

Частицы газа движутся с разными скоростями. Пусть в газе содержится N частиц, скорости которых равны v_1, v_2, \dots, v_N . Масса каждой частицы равна m_0 . Кинетические энергии частиц:

$$E_1 = \frac{m_0 v_1^2}{2}, \quad E_2 = \frac{m_0 v_2^2}{2}, \quad \dots, \quad E_N = \frac{m_0 v_N^2}{2}.$$

Средняя кинетическая энергия E частиц газа — это среднее арифметическое их кинетических энергий:

$$E = \frac{E_1 + E_2 + \dots + E_N}{N} = \frac{1}{N} \left(\frac{m_0 v_1^2}{2} + \frac{m_0 v_2^2}{2} + \dots + \frac{m_0 v_N^2}{2} \right) = \frac{m_0}{2} \frac{v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_N^2}{N}.$$

Последний множитель — это *средний квадрат скорости*, обозначаемый просто v^2 :

$$v^2 = \frac{v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_N^2}{N}.$$

Тогда формула для средней кинетической энергии приобретает привычный вид:

$$E = \frac{m_0 v^2}{2}. \quad (1)$$

Корень из среднего квадрата скорости называется *средней квадратической скоростью*:

$$v = \sqrt{\frac{v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_N^2}{N}}.$$

5.2 Основное уравнение МКТ идеального газа

Связь между давлением газа и средней кинетической энергией его частиц называется *основным уравнением молекулярно-кинетической теории идеального газа*. Эта связь выводится из законов механики и имеет вид:

$$p = \frac{2}{3}nE,$$

где n — концентрация газа (число частиц в единице объёма). С учётом (1) имеем также:

$$p = \frac{1}{3}m_0nv^2.$$

Что такое m_0n ? Произведение массы частицы на число частиц в единице объёма даёт массу единицы объёма, то есть плотность: $m_0n = \rho$. Получаем третью разновидность основного уравнения:

$$p = \frac{1}{3}\rho v^2.$$

5.3 Энергия частиц и температура газа

Можно показать, что *при установлении теплового равновесия между двумя газами выравниваются средние кинетические энергии их частиц*. Но мы знаем, что при этом становятся равны и температуры газов. Следовательно, *температура газа — это мера средней кинетической энергии его частиц*.

Собственно, ничто не мешает попросту отождествить эти величины и сказать, что температура газа — это средняя кинетическая энергия его молекул. В продвинутых курсах теоретической физики так и поступают. Определённая таким образом температура измеряется в энергетических единицах — джоулях.

Но для практических задач удобнее иметь дело с привычными кельвинами. Связь средней кинетической энергии частиц и абсолютной температуры газа даётся формулой:

$$E = \frac{3}{2}kT, \quad (2)$$

где $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К — *постоянная Больцмана*.

Из данной формулы можно получить выражение для средней квадратической скорости частиц. Подставим (1) в (2):

$$\frac{m_0v^2}{2} = \frac{3}{2}kT,$$

откуда

$$v = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}}.$$

В эту формулу входит масса частицы m_0 , которую ещё надо вычислить. Но можно получить более удобный вариант формулы, домножив числитель и знаменатель подкоренного выражения на число Авогадро N_A :

$$v = \sqrt{\frac{3kN_AT}{m_0N_A}}.$$

В знаменателе имеем: $m_0N_A = \mu$ — молярная масса газа. В числителе стоит произведение двух констант, которое также является константой:

$$R = kN_A = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Константа R называется *универсальной газовой постоянной*.

Теперь формула для средней квадратической скорости приобретает вид:

$$v = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}.$$

Такое выражение гораздо более удобно для практических вычислений.

5.4 Уравнение Менделеева — Клапейрона

Берём формулу $p = \frac{2}{3}nE$ и подставляем в неё $E = \frac{3}{2}kT$. Получаем:

$$p = nkT.$$

Вспомним теперь, что $n = \frac{N}{V}$ и $N = \nu N_A$, где ν — число молей газа:

$$p = \frac{N}{V}kT = \frac{\nu N_A}{V}kT = \frac{\nu RT}{V},$$

откуда

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

Соотношение (3) называется *уравнением Менделеева — Клапейрона*. Оно даёт взаимосвязь трёх важнейших макроскопических параметров, описывающих состояние идеального газа — давления, объёма и температуры. Поэтому уравнение Менделеева — Клапейрона называется ещё *уравнением состояния идеального газа*.

Учитывая, что $\nu = \frac{m}{\mu}$, где m — масса газа, получим другую форму уравнения Менделеева — Клапейрона:

$$pV = \frac{m}{\mu}RT. \quad (4)$$

Есть ещё один полезный вариант этого уравнения. Поделим обе части на V :

$$p = \frac{m}{V\mu}RT.$$

Но $\frac{m}{V} = \rho$ — плотность газа. Отсюда

$$p = \frac{\rho}{\mu}RT. \quad (5)$$

В задачах по физике активно используются все три формы записи (3)—(5).

6 Изопроеессы

На протяжении этого раздела мы будем придерживаться следующего предположения: *масса и химический состав газа остаются неизменными*. Иными словами, мы считаем, что:

- $m = \text{const}$, то есть нет утечки газа из сосуда или, наоборот, притока газа в сосуд;
- $\mu = \text{const}$, то есть частицы газа не испытывают каких-либо изменений (скажем, отсутствует диссоциация — распад молекул на атомы).

Эти два условия выполняются в очень многих физически интересных ситуациях (например, в простых моделях тепловых двигателей) и потому вполне заслуживают отдельного рассмотрения.

Если масса газа и его молярная масса фиксированы, то состояние газа определяется *тремя* макроскопическими параметрами: *давлением, объёмом и температурой*. Эти параметры связаны друг с другом уравнением состояния (уравнением Менделеева — Клапейрона).

6.1 Термодинамический процесс

Термодинамический процесс (или просто *процесс*) — это изменение состояния газа с течением времени. В ходе термодинамического процесса меняются значения макроскопических параметров — давления, объёма и температуры.

Особый интерес представляют *изопроеессы* — термодинамические процессы, в которых значение одного из макроскопических параметров остаётся неизменным. Поочерёдно фиксируя каждый из трёх параметров, мы получим три вида изопроеессов.

1. *Изотермический процесс* идёт при постоянной температуре газа: $T = \text{const}$.
2. *Изобарный процесс* идёт при постоянном давлении газа: $p = \text{const}$.
3. *Изохорный процесс* идёт при постоянном объёме газа: $V = \text{const}$.

Изопроеессы описываются очень простыми законами Бойля — Мариотта, Гей-Люссака и Шарля. Давайте перейдём к их изучению.

6.2 Изотермический процесс

При изотермическом процессе температура газа постоянна. В ходе процесса меняются только давление газа и его объём.

Установим связь между давлением p и объёмом V газа в изотермическом процессе. Пусть температура газа равна T . Рассмотрим два произвольных состояния газа: в одном из них значения макроскопических параметров равны p_1, V_1, T , а во втором — p_2, V_2, T . Эти значения связаны уравнением Менделеева — Клапейрона:

$$p_1 V_1 = \frac{m}{\mu} RT,$$
$$p_2 V_2 = \frac{m}{\mu} RT.$$

Как мы сказали с самого начала, масса газа m и его молярная масса μ предполагаются неизменными. Поэтому правые части выписанных уравнений равны. Следовательно, равны и левые части:

$$p_1 V_1 = p_2 V_2.$$

Поскольку два состояния газа были выбраны произвольно, мы можем заключить, что в ходе изотермического процесса произведение давления газа на его объём остаётся постоянным:

$$pV = \text{const.}$$

Данное утверждение называется *законом Бойля — Мариотта*.

Записав закон Бойля — Мариотта в виде

$$p = \frac{\text{const}}{V},$$

можно дать и такую формулировку: в изотермическом процессе давление газа обратно пропорционально его объёму. Если, например, при изотермическом расширении газа его объём увеличивается в три раза, то давление газа при этом в три раза уменьшается.

Как объяснить обратную зависимость давления от объёма с физической точки зрения? При постоянной температуре остаётся неизменной средняя кинетическая энергия молекул газа, то есть, попросту говоря, не меняется сила ударов молекул о стенки сосуда. При увеличении объёма концентрация молекул уменьшается, и соответственно уменьшается число ударов молекул в единицу времени на единицу площади стенки — давление газа падает. Наоборот, при уменьшении объёма концентрация молекул возрастает, их удары сыпятся чаще и давление газа увеличивается.

6.3 Графики изотермического процесса

Вообще, графики термодинамических процессов принято изображать в следующих системах координат:

- *pV-диаграмма*: ось абсцисс V , ось ординат p ;
- *VT-диаграмма*: ось абсцисс T , ось ординат V ;
- *pT-диаграмма*: ось абсцисс T , ось ординат p .

График изотермического процесса называется *изотермой*.

Изотерма на pV -диаграмме — это график обратно пропорциональной зависимости $p = \frac{\text{const}}{V}$. Такой график является гиперболой (вспомните алгебру — график функции $y = \frac{k}{x}$). Изотерма-гипербола изображена на рис. 7.

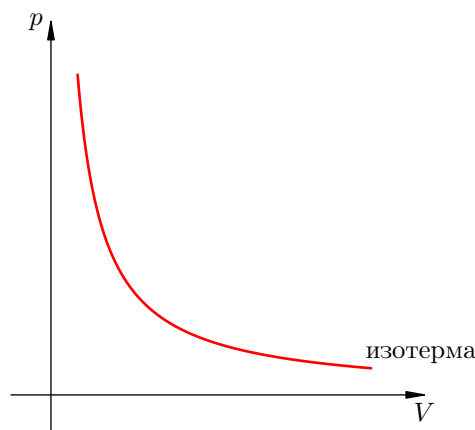


Рис. 7. Изотерма на pV -диаграмме

Каждая изотерма отвечает определённому фиксированному значению температуры. Оказывается, что *чем выше температура, тем выше лежит соответствующая изотерма на pV -диаграмме.*

В самом деле, рассмотрим два изотермических процесса, совершаемых одним и тем же газом (рис. 8). Первый процесс идёт при температуре T_1 , второй — при температуре T_2 .

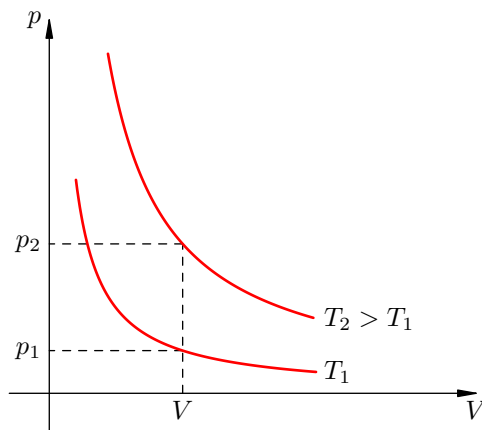


Рис. 8. Чем выше температура, тем выше изотерма

Фиксируем некоторое значение объёма V . На первой изотерме ему отвечает давление p_1 , на второй — $p_2 > p_1$. Но при фиксированном объёме давление тем больше, чем выше температура (молекулы начинают сильнее бить по стенкам). Значит, $T_2 > T_1$.

В оставшихся двух системах координат изотерма выглядит очень просто: это прямая, перпендикулярная оси T (рис. 9):

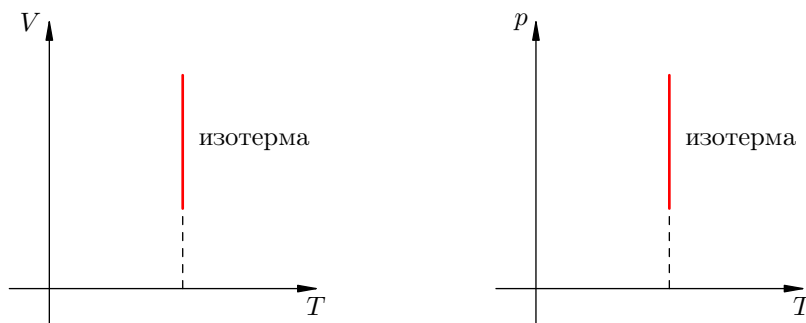


Рис. 9. Изотермы на VT - и pT -диаграммах

6.4 Изобарный процесс

Напомним ещё раз, что изобарный процесс — это процесс, проходящий при постоянном давлении. В ходе изобарного процесса меняются лишь объём газа и его температура.

Типичный пример изобарного процесса: газ находится под массивным поршнем, который может свободно перемещаться. Если масса поршня M и поперечное сечение поршня S , то давление газа всё время постоянно и равно

$$p = p_0 + \frac{Mg}{S},$$

где p_0 — атмосферное давление.

Пусть идеальный газ совершает изобарный процесс при давлении p . Снова рассмотрим два произвольных состояния газа; на этот раз значения макроскопических параметров будут равны p, V_1, T_1 и p, V_2, T_2 .

Выпишем уравнения состояния:

$$pV_1 = \frac{m}{\mu}RT_1,$$

$$pV_2 = \frac{m}{\mu}RT_2.$$

Поделив их друг на друга, получим:

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

В принципе, уже и этого могло бы быть достаточно, но мы пойдём немного дальше. Перепишем полученное соотношение так, чтобы в одной части фигурировали только параметры первого состояния, а в другой части — только параметры второго состояния (иными словами, «разнесём индексы» по разным частям):

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

А отсюда теперь — ввиду произвольности выбора состояний! — получаем *закон Гей-Люссака*:

$$\frac{V}{T} = \text{const}.$$

Иными словами, *при постоянном давлении газа его объём прямо пропорционален температуре*:

$$V = \text{const} \cdot T.$$

Почему объём растёт с ростом температуры? При повышении температуры молекулы начинают бить сильнее и приподнимают поршень. При этом концентрация молекул падает, удары становятся реже, так что в итоге давление сохраняет прежнее значение.

6.5 Графики изобарного процесса

График изобарного процесса называется *изобарой*. На VT -диаграмме изобара $V = \text{const} \cdot T$ является прямой линией (рис. 10):

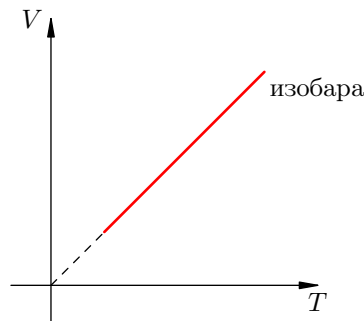


Рис. 10. Изобара на VT -диаграмме

Пунктирный участок графика означает, что в случае реального газа при достаточно низких температурах модель идеального газа (а вместе с ней и закон Гей-Люссака) перестаёт работать. В самом деле, при снижении температуры частицы газа двигаются всё медленнее, и силы

межмолекулярного взаимодействия оказывают всё более существенное влияние на их движение (аналогия: медленный мяч легче поймать, чем быстрый). Ну а при совсем уж низких температурах газы и вовсе превращаются в жидкости.

Разберёмся теперь, как меняется положение изобары при изменении давления. Оказывается, что *чем больше давление, тем ниже идёт изобара на VT -диаграмме*.

Чтобы убедиться в этом, рассмотрим две изобары с давлениями p_1 и p_2 (рис. 11):

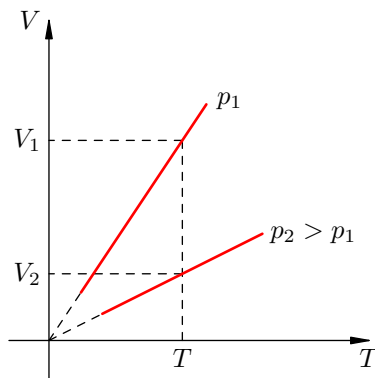


Рис. 11. Чем ниже изобара, тем больше давление

Зафиксируем некоторое значение температуры T . Мы видим, что $V_2 < V_1$. Но при фиксированной температуре объём тем меньше, чем больше давление (закон Бойля — Мариотта!). Стало быть, $p_2 > p_1$.

В оставшихся двух системах координат изобара является прямой линией, перпендикулярной оси p (рис. 12):

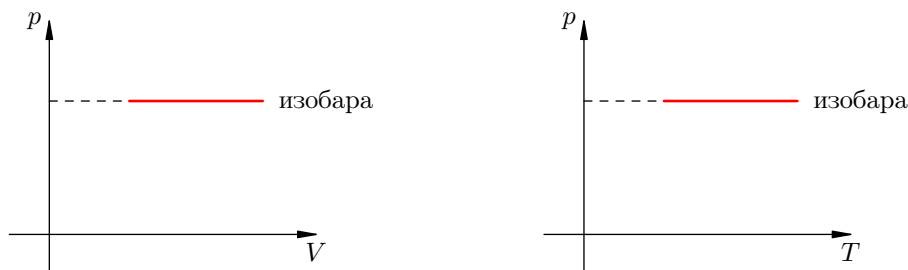


Рис. 12. Изобары на pV - и pT -диаграммах

6.6 Изохорный процесс

Изохорный процесс, напомним, — это процесс, проходящий при постоянном объёме. При изохорном процессе меняются только давление газа и его температура.

Изохорный процесс представить себе очень просто: это процесс, идущий в жёстком сосуде фиксированного объёма (или в цилиндре под поршнем, когда поршень закреплён).

Пусть идеальный газ совершает изохорный процесс в сосуде объёмом V . Опять-таки рассмотрим два произвольных состояния газа с параметрами p_1, V, T_1 и p_2, V, T_2 . Имеем:

$$p_1 V = \frac{m}{\mu} R T_1,$$

$$p_2 V = \frac{m}{\mu} R T_2.$$

Делим эти уравнения друг на друга:

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

Как и при выводе закона Гей-Люссака, «разносим» индексы в разные части:

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

Ввиду произвольности выбора состояний мы приходим к *закону Шарля*:

$$\frac{p}{T} = \text{const.}$$

Иными словами, *при постоянном объёме газа его давление прямо пропорционально температуре*:

$$p = \text{const} \cdot T.$$

Увеличение давления газа фиксированного объёма при его нагревании — вещь совершенно очевидная с физической точки зрения. Вы сами легко это объясните.

6.7 Графики изохорного процесса

График изохорного процесса называется *изохорой*. На pT -диаграмме изохора $p = \text{const} \cdot T$ является прямой линией (рис. 13):

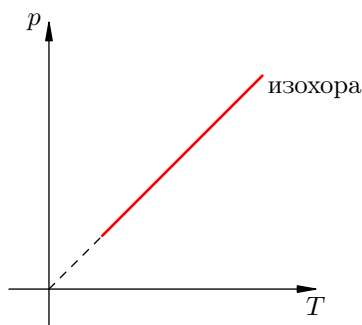


Рис. 13. Изохора на pT -диаграмме

Смысл пунктирного участка тот же: неадекватность модели идеального газа при низких температурах.

Далее, чем больше объём, тем ниже идёт изохора на pT -диаграмме (рис. 14):

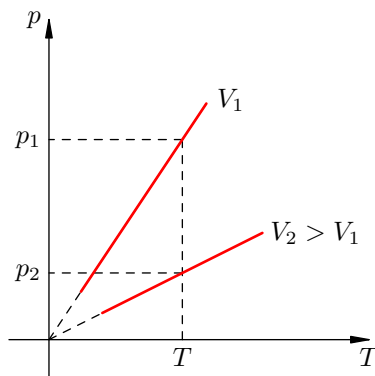


Рис. 14. Чем ниже изохора, тем больше объём

Доказательство аналогично предыдущему. Фиксируем температуру T и видим, что $p_2 < p_1$. Но при фиксированной температуре давление тем меньше, чем больше объём (снова закон Бойля — Мариотта). Стало быть, $V_2 > V_1$.

В оставшихся двух системах координат изохора является прямой линией, перпендикулярной оси V (рис. 15):

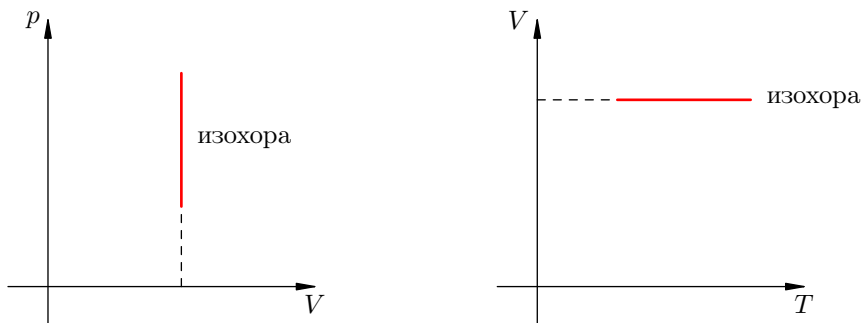


Рис. 15. Изохоры на pV - и VT -диаграммах

Законы Бойля — Мариотта, Гей-Люссака и Шарля называются также *газовыми законами*. Мы вывели газовые законы из уравнения Менделеева — Клапейрона. Но исторически всё было наоборот: газовые законы были установлены экспериментально, и намного раньше. Уравнение состояния появилось впоследствии как их обобщение.

7 Насыщенный пар

Если открытый стакан с водой оставить на долгое время, то в конце концов вода полностью улетучится. Точнее — испарится. Что такое испарение и почему оно происходит?

7.1 Испарение и конденсация

При данной температуре молекулы жидкости обладают разными скоростями. Скорости большинства молекул находятся вблизи некоторого среднего значения (характерного для этой температуры). Но попадаются молекулы, скорости которых значительно отличаются от средней как в меньшую, так и большую сторону.

На рис. 16 изображён примерный график распределения молекул жидкости по скоростям. Голубым фоном показано то самое большинство молекул, скорости которых группируются около среднего значения. Красный «хвост» графика — это небольшое число «быстрых» молекул, скорости которых существенно превышают среднюю скорость основной массы молекул жидкости.

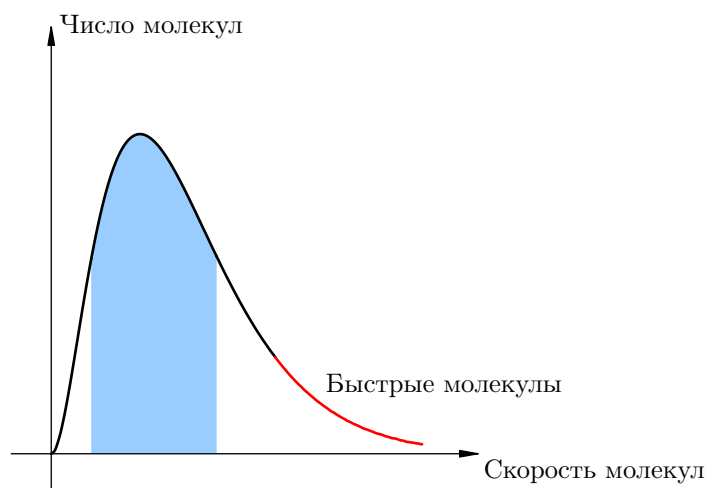


Рис. 16. Распределение молекул по скоростям

Когда такая весьма быстрая молекула окажется на свободной поверхности жидкости (т. е. на границе раздела жидкости и воздуха), кинетической энергии этой молекулы может хватить на то, чтобы преодолеть силы притяжения остальных молекул и вылететь из жидкости. Данный процесс и есть *испарение*, а молекулы, покинувшие жидкость, образуют *пар*.

Итак, *испарение* — это процесс превращения жидкости в пар, происходящий на свободной поверхности жидкости⁷.

Может случиться, что через некоторое время молекула пара вернётся обратно в жидкость. Процесс перехода молекул пара в жидкость называется *конденсацией*. Конденсация пара — процесс, обратный испарению жидкости.

7.2 Динамическое равновесие

А что будет, если сосуд с жидкостью герметично закрыть? Плотность пара над поверхностью жидкости начнёт увеличиваться; частицы пара будут всё сильнее мешать другим молекулам жидкости вылетать наружу, и скорость испарения станет уменьшаться. Одновременно начнёт

⁷При особых условиях превращение жидкости в пар может происходить по всему объёму жидкости. Данный процесс вам хорошо известен — это *кипение*.

увеличиваться скорость конденсации, так как с возрастанием концентрации пара число молекул, возвращающихся в жидкость, будет становиться всё больше.

Наконец, в какой-то момент скорость конденсации окажется равна скорости испарения. Наступит *динамическое равновесие* между жидкостью и паром: за единицу времени из жидкости будет вылетать столько же молекул, сколько возвращается в неё из пара. Начиная с этого момента количество жидкости перестанет убывать, а количество пара — увеличиваться; пар достигнет «насыщения».

Насыщенный пар — это пар, который находится в состоянии динамического равновесия со своей жидкостью. Пар, не достигший состояния динамического равновесия с жидкостью, называется ненасыщенным.

Давление и плотность насыщенного пара обозначаются p_n и ρ_n . Очевидно, p_n и ρ_n — это максимальные давление и плотность, которые может иметь пар при данной температуре. Иными словами, давление и плотность насыщенного пара всегда превышают давление и плотность ненасыщенного пара.

7.3 Свойства насыщенного пара

Оказывается, что состояние насыщенного пара (а ненасыщенного — тем более) можно приближённо описывать уравнением состояния идеального газа (уравнением Менделеева — Клапейрона). В частности, имеем приближённое соотношение между давлением насыщенного пара и его плотностью:

$$p_n = \frac{\rho_n}{\mu} RT. \quad (6)$$

Это весьма удивительный факт, подтверждаемый экспериментом. Ведь по своим свойствам насыщенный пар существенно отличается от идеального газа. Перечислим важнейшие из этих отличий.

1. *При неизменной температуре плотность насыщенного пара не зависит от его объёма.*

Если, например, насыщенный пар изотермически сжимать, то его плотность в первый момент возрастёт, скорость конденсации превысит скорость испарения, и часть пара конденсируется в жидкость — до тех пор, пока вновь не наступит динамическое равновесие, в котором плотность пара вернётся к своему прежнему значению.

Аналогично, при изотермическом расширении насыщенного пара его плотность в первый момент уменьшится (пар станет ненасыщенным), скорость испарения превысит скорость конденсации, и жидкость будет дополнительно испаряться до тех пор, пока опять не установится динамическое равновесие — т. е. пока пар снова не станет насыщенным с прежним значением плотности.

2. *Давление насыщенного пара не зависит от его объёма.*

Это следует из того, что плотность насыщенного пара не зависит от объёма, а давление однозначно связано с плотностью уравнением (6).

Как видим, закон Бойля — Мариотта, справедливый для идеальных газов, для насыщенного пара не выполняется. Это и не удивительно — ведь он получен из уравнения Менделеева — Клапейрона в предположении, что масса газа остаётся постоянной.

3. *При неизменном объёме плотность насыщенного пара растёт с повышением температуры и уменьшается с понижением температуры.*

Действительно, при увеличении температуры возрастает скорость испарения жидкости. Динамическое равновесие в первый момент нарушается, и происходит дополнительное

испарение некоторой части жидкости. Пара будет прибавляться до тех пор, пока динамическое равновесие вновь не восстановится.

Точно так же при понижении температуры скорость испарения жидкости становится меньше, и часть пара конденсируется до тех пор, пока не восстановится динамическое равновесие — но уже с меньшим количеством пара.

Таким образом, при изохорном нагревании или охлаждении насыщенного пара его масса меняется, поэтому закон Шарля в данном случае не работает. Зависимость давления насыщенного пара от температуры уже не будет линейной функцией.

4. *Давление насыщенного пара растёт с температурой быстрее, чем по линейному закону.*

В самом деле, с увеличением температуры возрастает плотность насыщенного пара, а согласно уравнению (6) давление пропорционально произведению плотности на температуру.

Зависимость давления насыщенного пара от температуры является экспоненциальной (рис. 17). Она представлена участком 1–2 графика. Эту зависимость нельзя вывести из законов идеального газа.

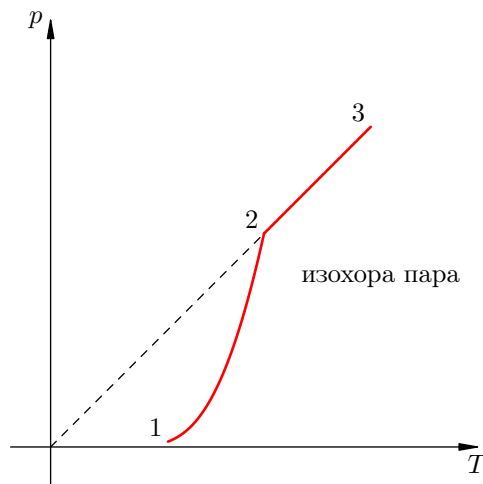


Рис. 17. Зависимость давления пара от температуры

В точке 2 вся жидкость испаряется; при дальнейшем повышении температуры пар становится ненасыщенным, и его давление растёт линейно по закону Шарля (участок 2–3).

Вспомним, что линейный рост давления идеального газа вызван увеличением интенсивности ударов молекул о стенки сосуда. В случае нагревания насыщенного пара молекулы начинают бить не только сильнее, но и чаще — ведь пара становится больше. Одновременным действием этих двух факторов и вызван экспоненциальный рост давления насыщенного пара.

7.4 Влажность воздуха

Воздух, содержащий водяной пар, называется *влажным*. Чем больше пара находится в воздухе, тем выше *влажность* воздуха.

Абсолютная влажность — это парциальное давление водяного пара, находящегося в воздухе (т. е. давление, которое водяной пар оказывал бы сам по себе, в отсутствие других газов). Иногда абсолютной влажностью называют также плотность водяного пара в воздухе.

Относительная влажность воздуха φ — это отношение парциального давления водяного пара в нём к давлению насыщенного водяного пара при той же температуре. Как правило, это отношение выражают в процентах:

$$\varphi = \frac{p}{p_n} \cdot 100\%.$$

Из уравнения Менделеева-Клапейрона (6) следует, что отношение давлений пара равно отношению плотностей. Так как само уравнение (6), напомним, описывает насыщенный пар лишь приближённо, мы имеем приближённое соотношение:

$$\varphi = \frac{\rho}{\rho_n} \cdot 100\%.$$

Одним из приборов, измеряющих влажность воздуха, является *психрометр*. Он включает в себя два термометра, резервуар одного из которых завёрнут в мокрую ткань. Чем ниже влажность, тем интенсивнее идёт испарение воды из ткани, тем сильнее охлаждается резервуар «мокрого» термометра, и тем больше разность его показаний и показаний сухого термометра. По этой разности с помощью специальной психрометрической таблицы определяют влажность воздуха.

8 Внутренняя энергия

Частицы любого тела — атомы или молекулы — совершают хаотическое непрерывающееся движение (так называемое *тепловое движение*). Поэтому каждая частица обладает некоторой кинетической энергией.

Кроме того, частицы вещества взаимодействуют друг с другом силами электрического притяжения и отталкивания, а также посредством ядерных сил. Стало быть, вся система частиц данного тела обладает ещё и потенциальной энергией.

Кинетическая энергия теплового движения частиц и потенциальная энергия их взаимодействия вместе образуют новый вид энергии, не сводящийся к механической энергии тела (т. е. кинетической энергии движения тела как целого и потенциальной энергии его взаимодействия с другими телами). Этот вид энергии называется внутренней энергией.

Внутренняя энергия тела — это суммарная кинетическая энергия теплового движения его частиц плюс потенциальная энергия их взаимодействия друг с другом.

Внутренняя энергия термодинамической системы — это сумма внутренних энергий тел, входящих в систему.

Таким образом, внутреннюю энергию тела образуют следующие слагаемые.

1. Кинетическая энергия непрерывного хаотического движения частиц тела.
2. Потенциальная энергия молекул (атомов), обусловленная силами межмолекулярного взаимодействия.
3. Энергия электронов в атомах.
4. Внутрядерная энергия.

В случае простейшей модели вещества — идеального газа — для внутренней энергии можно получить явную формулу.

8.1 Внутренняя энергия одноатомного идеального газа

Потенциальная энергия взаимодействия частиц идеального газа равна нулю (напомним, что в модели идеального газа мы пренебрегаем взаимодействием частиц на расстоянии). Поэтому внутренняя энергия одноатомного идеального газа сводится к суммарной кинетической энергии поступательного⁸ движения его атомов. Эту энергию можно найти, умножив число атомов газа N на среднюю кинетическую энергию E одного атома:

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

или

$$U = \frac{3}{2} \frac{m}{\mu} RT.$$

Мы видим, что внутренняя энергия идеального газа (масса и химический состав которого неизменны) является функцией только его температуры. У реального газа, жидкости или твёрдого тела внутренняя энергия будет зависеть ещё и от объёма — ведь при изменении объёма изменяется взаимное расположение частиц и, как следствие, потенциальная энергия их взаимодействия.

⁸У многоатомного газа приходится ещё учитывать вращение молекул и колебания атомов внутри молекул.

8.2 Функция состояния

Важнейшее свойство внутренней энергии заключается в том, что она является *функцией состояния* термодинамической системы. А именно, внутренняя энергия однозначно определяется набором макроскопических параметров, характеризующих систему, и не зависит от «предыстории» системы, т. е. от того, в каком состоянии система находилась прежде и каким конкретно образом она оказалась в данном состоянии.

Так, при переходе системы из одного состояния в другое изменение её внутренней энергии определяется лишь начальным и конечным состояниями системы и *не зависит* от пути перехода из начального состояния в конечное. Если система возвращается в исходное состояние, то изменение её внутренней энергии равно нулю.

Опыт показывает, что существует лишь два способа изменения внутренней энергии тела:

- совершение механической работы;
- теплопередача.

Пропустя говоря, нагреть чайник можно только двумя принципиально разными способами: тереть его чем-нибудь или поставить на огонь :-). Рассмотрим эти способы подробнее.

8.3 Изменение внутренней энергии: совершение работы

Если работа совершается *над* телом, то внутренняя энергия тела возрастает.

Например, гвоздь после удара по нему молотком нагревается и немного деформируется. Но температура — это мера средней кинетической энергии частиц тела. Нагревание гвоздя свидетельствует об увеличении кинетической энергии его частиц: в самом деле, частицы разгоняются от удара молотком и от трения гвоздя о доску.

Деформация же есть не что иное, как смещение частиц друг относительно друга; гвоздь после удара испытывает деформацию сжатия, его частицы сближаются, между ними возрастают силы отталкивания, и это приводит к увеличению потенциальной энергии частиц гвоздя.

Итак, внутренняя энергия гвоздя увеличилась. Это явилось результатом совершения над ним работы — работу совершили молоток и сила трения о доску.

Если же работа совершается *самим* телом, то внутренняя энергия тела уменьшается.

Пусть, например, сжатый воздух в теплоизолированном сосуде под поршнем расширяется и поднимает некий груз, совершая тем самым работу⁹. В ходе такого процесса воздух будет охлаждаться — его молекулы, ударяя вдогонку по движущемуся поршню, отдают ему часть своей кинетической энергии. (Точно так же футболист, останавливая ногой быстро летящий мяч, делает его движение *от* мяча и гасит его скорость.) Стало быть, внутренняя энергия воздуха уменьшается.

Воздух, таким образом, совершает работу за счёт своей внутренней энергии: поскольку сосуд теплоизолирован, нет притока энергии к воздуху от каких-либо внешних источников, и черпать энергию для совершения работы воздух может только из собственных запасов.

8.4 Изменение внутренней энергии: теплопередача

Теплопередача — это процесс перехода внутренней энергии от более горячего тела к более холодному, не связанный с совершением механической работы. Теплопередача может осуществляться либо при непосредственном контакте тел, либо через промежуточную среду (и даже через вакуум). Теплопередача называется ещё *теплообменом*.

⁹Процесс в теплоизолированном сосуде называется *адиабатным*. Мы изучим адиабатный процесс при рассмотрении первого закона термодинамики.

Различают три вида теплопередачи: теплопроводность, конвекция и тепловое излучение. Сейчас мы рассмотрим их более подробно.

8.5 Теплопроводность

Если железный стержень сунуть одним концом в огонь, то, как мы знаем, долго его в руке не продержишь. Попадая в область высокой температуры, атомы железа начинают колебаться интенсивнее (т.е. приобретают добавочную кинетическую энергию) и наносят более сильные удары по своим соседям.

Кинетическая энергия соседних атомов также возрастает, и теперь уже эти атомы сообщают дополнительную кинетическую энергию своим соседям. Так от участка к участку тепло постепенно распространяется по стержню — от помещённого в огонь конца до нашей руки. Это и есть теплопроводность (рис. 18)¹⁰.

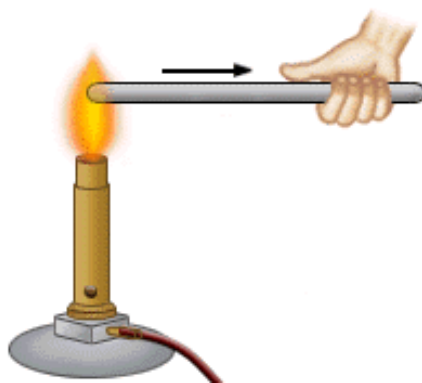


Рис. 18. Теплопроводность

Теплопроводность — это перенос внутренней энергии от более нагретых участков тела к менее нагретым за счёт теплового движения и взаимодействия частиц тела.

Теплопроводность разных веществ различна. Высокую теплопроводность имеют металлы: лучшими проводниками тепла являются серебро, медь и золото. Теплопроводность жидкостей гораздо меньше. Газы проводят тепло настолько плохо, что относятся уже к теплоизоляторам: молекулы газов из-за больших расстояний между ними слабо взаимодействуют друг с другом. Вот почему, например, в окнах делают двойные рамы: прослойка воздуха препятствует уходу тепла).

Плохими проводниками тепла являются поэтому пористые тела — такие, как кирпич, вата или мех. Они содержат в своих порах воздух. Недаром кирпичные дома считаются самыми тёплыми, а в мороз люди надевают меховые шубы и куртки с прослойкой пуха или синтепона.

Но если воздух так плохо проводит тепло, то почему тогда прогревается от батареи комната? Происходит это вследствие другого вида теплопередачи — конвекции.

8.6 Конвекция

Конвекция — это перенос внутренней энергии в жидкостях или газах в результате циркуляции потоков и перемешивания вещества.

Воздух вблизи батареи нагревается и расширяется. Действующая на этот воздух сила тяжести остаётся прежней, а выталкивающая сила со стороны окружающего воздуха увеличивается, так что нагретый воздух начинает всплывать к потолку. На его место приходит холодный

¹⁰Изображение с сайта educationalelectronicsusa.com.

воздух¹¹, с которым повторяется то же самое.

В результате устанавливается циркуляция воздуха, которая и служит примером конвекции — распространение тепла в комнате осуществляется воздушными потоками.

Совершенно аналогичный процесс можно наблюдать и в жидкости. Когда вы ставите на плиту чайник или кастрюлю с водой, нагревание воды происходит в первую очередь благодаря конвекции (вклад теплопроводности воды тут весьма незначителен).

Конвекционные потоки в воздухе и жидкости показаны¹² на рис. 19.

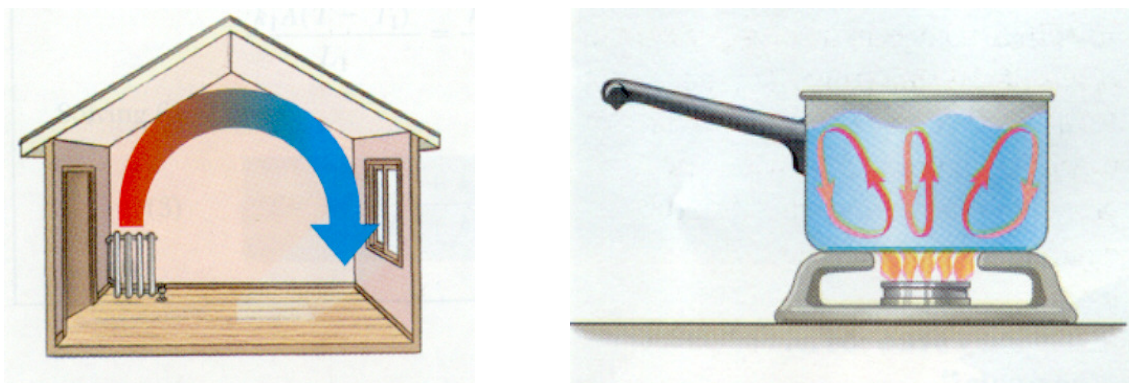


Рис. 19. Конвекция

В твёрдых телах конвекция отсутствует: силы взаимодействия частиц велики, частицы колеблются вблизи фиксированных пространственных точек (узлов кристаллической решётки), и никакие потоки вещества в таких условиях образоваться не могут.

Для циркуляции конвекционных потоков при отоплении комнаты необходимо, чтобы нагретому воздуху *было куда всплывать*. Если радиатор установить под потолком, то никакая циркуляция не возникнет — тёплый воздух так под потолком и останется. Именно поэтому нагревательные приборы помещают *внизу* комнаты. По той же причине чайник ставят *на* огонь, в результате чего нагретые слои воды, поднимаясь, уступают место более холодным.

Наоборот, кондиционер нужно располагать как можно выше: тогда охлаждённый воздух начнёт опускаться, и на его место будет приходиться более тёплый. Циркуляция пойдёт в обратном направлении по сравнению с движением потоков при обогреве комнаты.

8.7 Тепловое излучение

Каким образом Земля получает энергию от Солнца? Теплопроводность и конвекция исключены: нас разделяет 150 миллионов километров безвоздушного пространства.

Здесь работает третий вид теплопередачи — *тепловое излучение*. Излучение может распространяться как в веществе, так и в вакууме. Как же оно возникает?

Оказывается, электрическое и магнитное поля тесно связаны друг с другом и обладают одним замечательным свойством. Если электрическое поле изменяется со временем, то оно порождает магнитное поле, которое, вообще говоря, также изменяется со временем¹³. В свою очередь переменное магнитное поле порождает переменное электрическое поле, которое опять порождает переменное магнитное поле, которое опять порождает переменное электрическое поле. . .

¹¹Тот же процесс, но в куда более грандиозных масштабах, постоянно происходит в природе: именно так возникает ветер.

¹²Изображения с сайта physics.arizona.edu.

¹³Подробнее об этом будет рассказано в электродинамике, в теме про электромагнитную индукцию.

В результате развития этого процесса в пространстве распространяется *электромагнитная волна* — «зацепленные» друг за друга электрическое и магнитное поля. Как и звук, электромагнитные волны обладают скоростью распространения и частотой — в данном случае это частота, с которой колеблются в волне величины и направления полей. Видимый свет — частный случай электромагнитных волн.

Скорость распространения электромагнитных волн в вакууме огромна: 300000 км/с. Так, от Земли до Луны свет идёт чуть больше секунды.

Частотный диапазон электромагнитных волн очень широк. Подробнее о шкале электромагнитных волн мы поговорим в соответствующем листке. Здесь отметим лишь, что видимый свет — это крохотный диапазон данной шкалы. Ниже него лежат частоты инфракрасного излучения, выше — частоты ультрафиолетового излучения.

Вспомним теперь, что атомы, будучи в целом электрически нейтральными, содержат положительно заряженные протоны и отрицательно заряженные электроны. Эти заряженные частицы, совершая вместе с атомами хаотическое движение, создают переменные электрические поля и тем самым излучают электромагнитные волны. Эти волны и называются *тепловым излучением* — в напоминание о том, что их источником служит тепловое движение частиц вещества.

Источником теплового излучения является любое тело. При этом излучение уносит часть его внутренней энергии. Встретившись с атомами другого тела, излучение разгоняет их своим колеблющимся электрическим полем, и внутренняя энергия этого тела увеличивается. Именно так мы и греемся в солнечных лучах.

При обычных температурах частоты теплового излучения лежат в инфракрасном диапазоне, так что глаз его не воспринимает (мы не видим, как мы «светимся»). При нагревании тела его атомы начинают излучать волны более высоких частот. Железный гвоздь можно раскалить докрасна — довести до такой температуры, что его тепловое излучение выйдет в нижнюю (красную) часть видимого диапазона. А Солнце кажется нам жёлто-белым: температура на поверхности Солнца настолько высока (6000 °C), что в спектре его излучения присутствуют все частоты видимого света, да ещё ультрафиолет, благодаря которому мы загораем.

Давайте ещё раз взглянем на три вида теплопередачи (рис. 20)¹⁴.

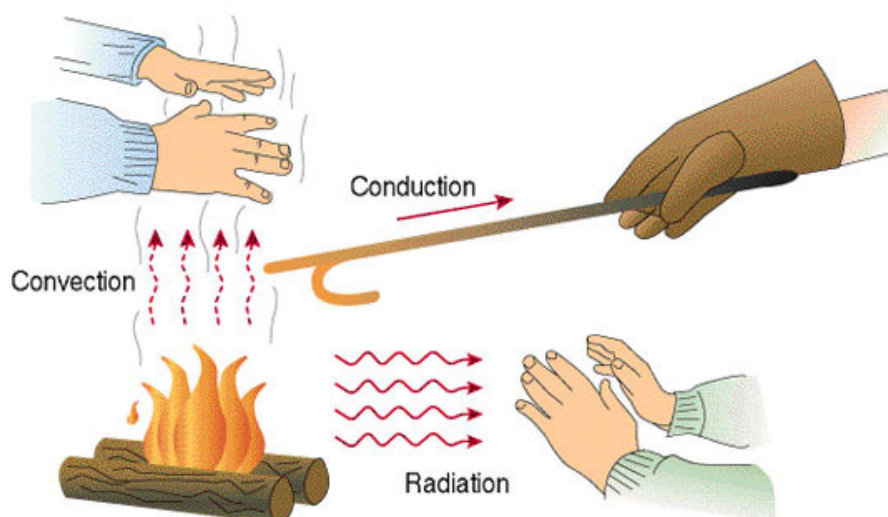


Рис. 20. Три вида теплопередачи: теплопроводность, конвекция, излучение

¹⁴Изображения с сайта beodom.com.

9 Количество теплоты

Как мы знаем, одним из способов изменения внутренней энергии является теплопередача (теплообмен). Предположим, что тело участвует в теплообмене с другими телами, и при этом не совершается механическая работа — ни самим телом, ни другими телами над этим телом.

Если в процессе теплообмена внутренняя энергия тела изменилась на величину ΔU , то говорят, что тело получило соответствующее количество теплоты: $Q = \Delta U$.

Если при этом величина ΔU отрицательна, т. е. тело отдавало энергию, то говорят также, что тело *отдавало тепло*. Например, вместо формально верной, но несколько нелепой фразы «тело получило -5 Дж тепла» мы скажем: «тело отдало 5 Дж тепла».

9.1 Удельная теплоёмкость вещества

Предположим, что в процессе теплообмена агрегатное состояние вещества тела не изменяется (не происходит плавление, кристаллизация, парообразование или конденсация). Начальную температуру тела обозначим t_1 , конечную температуру — t_2 .

Опыт показывает, что количество теплоты, полученное телом, прямо пропорционально массе тела m и разности конечной и начальной температур:

$$Q = cm(t_2 - t_1).$$

Коэффициент пропорциональности c называется *удельной теплоёмкостью вещества* тела. Удельная теплоёмкость не зависит от формы и размеров тела. Удельные теплоёмкости различных веществ можно найти в таблицах.

Введя обозначение $\Delta t = t_2 - t_1$, получим также:

$$Q = cm\Delta t.$$

Чтобы понять физический смысл удельной теплоёмкости, выразим её из последней формулы:

$$c = \frac{Q}{m\Delta t}.$$

Мы видим, что *удельная теплоёмкость численно равна количеству теплоты, которое необходимо для нагревания 1 кг данного вещества на 1°C (или, что то же самое, на 1 К)*. Измеряется удельная теплоёмкость в Дж/(кг · °C) или в Дж/(кг · К).

Чем больше удельная теплоёмкость вещества, тем большее количество теплоты требуется для нагревания тела данной массы на заданное количество градусов.

В задачах часто фигурируют вода и лёд. Их удельные теплоёмкости желательно помнить.

$$\begin{aligned} \text{Вода: } c &= 4200 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot ^\circ\text{C}}, \\ \text{Лёд: } c &= 2100 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot ^\circ\text{C}}. \end{aligned}$$

Произведение удельной теплоёмкости вещества на массу тела называется *теплоёмкостью тела* и обозначается C :

$$C = cm.$$

Соответственно, для количества теплоты имеем:

$$Q = C(t_2 - t_1).$$

9.2 Уравнение теплового баланса

Рассмотрим два тела (обозначим их 1 и 2), которые образуют замкнутую систему. Это означает, что данные тела могут обмениваться энергией только друг с другом, но не с другими телами. Считаем также, что механическая работа не совершается — внутренняя энергия тел меняется только в процессе теплообмена.

Имеется фундаментальный закон природы, подтверждаемый всевозможными экспериментами — закон сохранения энергии. Он гласит, что *полная энергия замкнутой системы тел не меняется со временем*.

В данном случае закон сохранения энергии утверждает, что внутренняя энергия нашей системы будет оставаться одной и той же: $U_1 + U_2 = \text{const}$. Если изменение внутренней энергии первого тела равно ΔU_1 , а изменение внутренней энергии второго тела равно ΔU_2 , то суммарное изменение внутренней энергии будет равно нулю:

$$\Delta U_1 + \Delta U_2 = 0.$$

Но $\Delta U_1 = Q_1$ — количество теплоты, полученное первым телом в процессе теплообмена; аналогично $\Delta U_2 = Q_2$ — количество теплоты, полученное вторым телом в процессе теплообмена. Стало быть,

$$Q_1 + Q_2 = 0. \quad (7)$$

Пропусту говоря, сколько джоулей тепла отдало одно тело, ровно столько же джоулей получило второе тело. Так как система замкнута, ни один джоуль наружу не вышел.

Соотношение (7) называется *уравнением теплового баланса*.

В общем случае, когда n тел образуют замкнутую систему и обмениваются энергией только с помощью теплопередачи, из закона сохранения энергии с помощью тех же рассуждений получаем общее уравнение теплового баланса:

$$Q_1 + Q_2 + \dots + Q_n = 0. \quad (8)$$

В качестве простого примера применения уравнения теплового баланса рассмотрим следующую задачу.

Смешали $m_1 = 200$ г воды при температуре $t_1 = 100^\circ\text{C}$ и $m_2 = 300$ г воды при температуре $t_2 = 20^\circ\text{C}$. Найдите установившуюся температуру смеси.

Обозначим искомую установившуюся температуру через θ . Запишем уравнение теплового баланса (7):

$$cm_1(\theta - t_1) + cm_2(\theta - t_2) = 0,$$

где c — удельная теплоёмкость воды. Раскрываем скобки и находим:

$$\theta = \frac{m_1 t_1 + m_2 t_2}{m_1 + m_2} = 52^\circ\text{C}.$$

10 Фазовые переходы

Лёд, вода и водяной пар — примеры трёх *агрегатных состояний* вещества: твёрдого, жидкого и газообразного. В каком именно агрегатном состоянии находится данное вещество — зависит от его температуры и других внешних условий, в которых оно находится.

При изменении внешних условий (например, если внутренняя энергия тела увеличивается или уменьшается в результате нагревания или охлаждения) могут происходить *фазовые переходы* — изменения агрегатных состояний вещества тела. Нас будут интересовать следующие фазовые переходы:

- *плавление* (твёрдое тело → жидкость);
- *кристаллизация* (жидкость → твёрдое тело);
- *парообразование* (жидкость → пар);
- *конденсация* (пар → жидкость).

10.1 Плавление и кристаллизация

Большинство твёрдых тел являются *кристаллическими*, т. е. имеют *кристаллическую решётку* — строго определённое, периодически повторяющееся в пространстве расположение своих частиц.

Частицы (атомы или молекулы) кристаллического твёрдого тела совершают тепловые колебания вблизи фиксированных положений равновесия — *узлов* кристаллической решётки.

Например, узлы кристаллической решётки поваренной соли NaCl — это вершины кубических клеток «трёхмерной клетчатой бумаги» (см. рис. 21, на котором шарики большего размера обозначают атомы хлора)¹⁵; если дать испариться воде из раствора соли, то оставшаяся соль будет нагромождением маленьких кубиков.

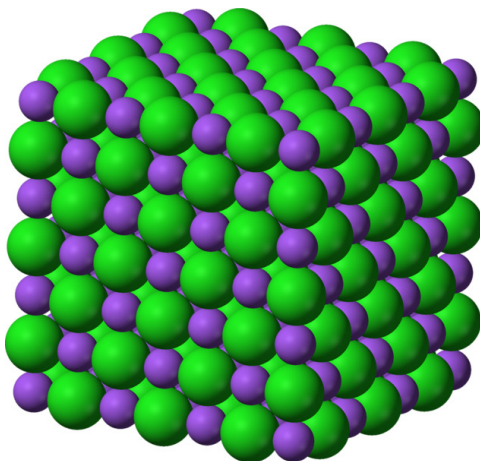


Рис. 21. Кристаллическая решётка NaCl

Плавлением называется превращение кристаллического твёрдого тела в жидкость. Расплавить можно любое тело — для этого нужно нагреть его до *температуры плавления*, которая зависит лишь от вещества тела, но не от его формы или размеров. Температуру плавления данного вещества можно определить из таблиц.

Наоборот, если охлаждать жидкость, то рано или поздно она перейдёт в твёрдое состояние. Превращение жидкости в кристаллическое твёрдое тело называется *кристаллизацией* или

¹⁵Изображение с сайта en.wikipedia.org.

отвердеванием. Таким образом, плавление и кристаллизация являются взаимно обратными процессами.

Температура, при которой жидкость кристаллизуется, называется *температурой кристаллизации*. Оказывается, что температура кристаллизации равна температуре плавления: при данной температуре могут протекать оба процесса. Так, при 0°C лёд плавится, а вода кристаллизуется; *что именно* происходит в каждом конкретном случае — зависит от внешних условий (например, подводится ли тепло к веществу или отводится от него).

Как происходят плавление и кристаллизация? Каков их механизм? Для уяснения сути этих процессов рассмотрим графики зависимости температуры тела от времени при его нагревании и охлаждении — так называемые графики плавления и кристаллизации.

10.2 График плавления

Начнём с *графика плавления* (рис. 22). Пусть в начальный момент времени (точка A на графике) тело является кристаллическим и имеет некоторую температуру t_A .

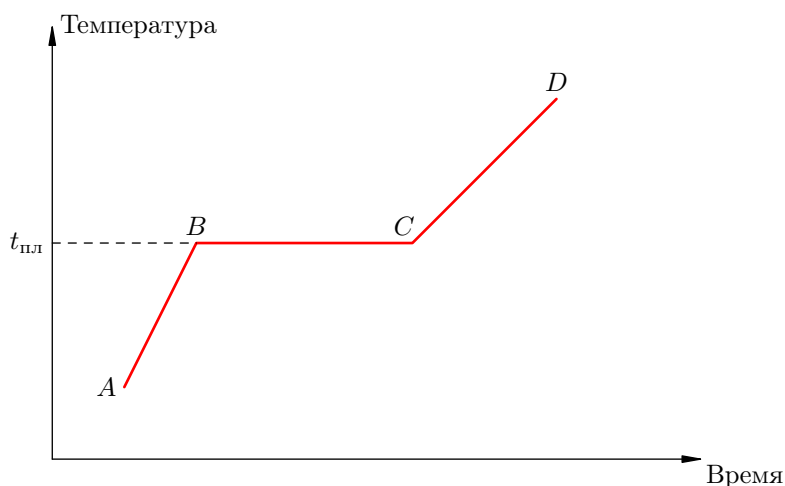


Рис. 22. График плавления

Затем к телу начинает подводиться тепло (скажем, тело поместили в плавильную печь), и температура тела повышается до величины $t_{\text{пл}}$ — температуры плавления данного вещества. Это участок AB графика.

На участке AB тело получает количество теплоты

$$Q = cm(t_{\text{пл}} - t_A),$$

где c — удельная теплоёмкость вещества твёрдого тела, m — масса тела.

При достижении температуры плавления (в точке B) ситуация качественно меняется. Несмотря на то, что тепло продолжает подводиться, температура тела остаётся неизменной! На участке BC происходит *плавление* тела — его постепенный переход из твёрдого состояния в жидкое.

Внутри участка BC мы имеем смесь твёрдого вещества и жидкости, и чем ближе к точке C , тем меньше остаётся твёрдого вещества и тем больше появляется жидкости. Наконец, в точке C от исходного твёрдого тела не осталось ничего: оно полностью превратилось в жидкость.

Участок CD соответствует дальнейшему нагреванию жидкости (или, как говорят, *расплава*). На этом участке жидкость поглощает количество теплоты

$$Q = c_{\text{ж}}m(t_D - t_{\text{пл}}),$$

где $c_{\text{ж}}$ — удельная теплоёмкость жидкости.

Но нас сейчас больше всего интересует BC — участок фазового перехода. Почему не меняется температура смеси на этом участке? Тепло-то подводится!

Вернёмся назад, к началу процесса нагревания. Повышение температуры твёрдого тела на участке AB есть результат возрастания интенсивности колебаний его частиц в узлах кристаллической решётки: подводимое тепло идёт на увеличение *кинетической* энергии частиц тела¹⁶.

Кристаллическая решётка распатывается всё сильнее и сильнее, и при температуре плавления размах колебаний достигает той предельной величины, при которой силы притяжения между частицами ещё способны обеспечивать их упорядоченное расположение друг относительно друга. Твёрдое тело начинает «трещать по швам», и дальнейшее нагревание разрушает кристаллическую решётку — так начинается плавление на участке BC .

С этого момента всё подводимое тепло идёт на совершение работы по разрыву связей, удерживающих частицы в узлах кристаллической решётки, т. е. на увеличение *потенциальной* энергии частиц. Кинетическая энергия частиц при этом остаётся прежней, так что температура тела не меняется. В точке C кристаллическая структура исчезает полностью, разрушать больше нечего, и подводимое тепло снова идёт на увеличение кинетической энергии частиц — на нагревание расплава.

10.3 Удельная теплота плавления

Итак, для превращения твёрдого тела в жидкость мало довести его до температуры плавления. Необходимо дополнительно (уже при температуре плавления) сообщить телу некоторое количество теплоты $Q_{\text{пл}}$ для полного разрушения кристаллической решётки (т. е. для прохождения участка BC).

Это количество теплоты идёт на увеличение потенциальной энергии взаимодействия частиц. Следовательно, внутренняя энергия расплава в точке C больше внутренней энергии твёрдого тела в точке B на величину $Q_{\text{пл}}$.

Опыт показывает, что величина $Q_{\text{пл}}$ прямо пропорциональна массе тела:

$$Q_{\text{пл}} = \lambda m.$$

Коэффициент пропорциональности λ не зависит от формы и размеров тела и является характеристикой вещества. Он называется *удельной теплотой плавления вещества*. Удельную теплоту плавления данного вещества можно найти в таблицах.

Удельная теплота плавления численно равна количеству теплоты, необходимому для превращения в жидкость одного килограмма данного кристаллического вещества, доведённого до температуры плавления.

Так, удельная теплота плавления льда равна 340 кДж/кг, свинца — 25 кДж/кг. Мы видим, что для разрушения кристаллической решётки льда требуется почти в 14 раз больше энергии! Лёд относится к веществам с большой удельной теплотой плавления и поэтому весной тает не сразу¹⁷.

¹⁶На самом деле некоторая часть подводимого тепла расходуется на совершение работы по увеличению средних расстояний между частицами — как мы знаем, тела при нагревании расширяются. Однако эта часть столь мала, что её можно не принимать во внимание.

¹⁷Природа приняла свои меры: обладай лёд такой же удельной теплотой плавления, как и свинец, вся масса льда и снега таяла бы с первыми оттепелями, затопляя всё вокруг.

10.4 График кристаллизации

Теперь перейдём к рассмотрению *кристаллизации* — процесса, обратного плавлению. Начинаем с точки D предыдущего рисунка. Предположим, что в точке D нагревание расплава прекратилось (печку выключили и расплав выставили на воздух). Дальнейшее изменение температуры расплава представлено на рис. 23.

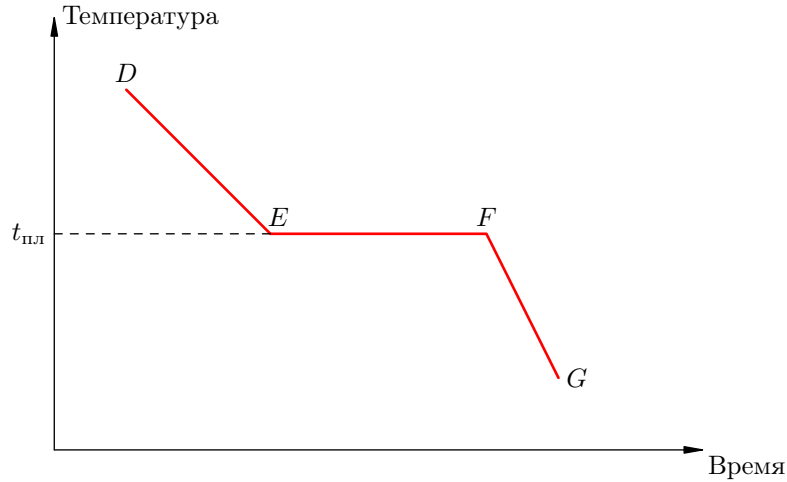


Рис. 23. График кристаллизации

Жидкость остывает (участок DE), пока её температура не достигнет температуры кристаллизации, которая совпадает с температурой плавления $t_{пл}$.

С этого момента температура расплава меняться перестаёт, хотя тепло по-прежнему уходит от него в окружающую среду. На участке EF происходит *кристаллизация* расплава — его постепенный переход в твёрдое состояние. Внутри участка EF мы снова имеем смесь твёрдой и жидкой фаз, и чем ближе к точке F , тем больше становится твёрдого вещества и тем меньше — жидкости. Наконец, в точке F жидкости не остаётся вовсе — она полностью кристаллизовалась.

Следующий участок FG соответствует дальнейшему остыванию твёрдого тела, возникшего в результате кристаллизации.

Нас опять-таки интересует участок фазового перехода EF : почему температура остаётся неизменной, несмотря на уход тепла?

Снова вернёмся в точку D . После прекращения подачи тепла температура расплава понижается, так как его частицы постепенно теряют кинетическую энергию в результате соударений с молекулами окружающей среды и излучения электромагнитных волн.

Когда температура расплава понизится до температуры кристаллизации (точка E), его частицы замедлятся настолько, что силы притяжения окажутся в состоянии «развернуть» их должным образом и придать им строго определённую взаимную ориентацию в пространстве. Так возникнут условия для зарождения кристаллической решётки, и она действительно начнёт формироваться благодаря дальнейшему уходу энергии из расплава в окружающее пространство.

Одновременно начнётся встречный процесс выделения энергии: когда частицы занимают свои места в узлах кристаллической решётки, их потенциальная энергия резко уменьшается, за счёт чего увеличивается их кинетическая энергия — кристаллизующаяся жидкость является источником тепла¹⁸. Выделяющееся в ходе кристаллизации тепло в точности компенсирует потерю тепла в окружающую среду, и потому температура на участке EF не меняется.

В точке F расплав исчезает, а вместе с завершением кристаллизации исчезает и этот внутренний «генератор» тепла. Вследствие продолжающегося рассеяния энергии во внешнюю среду

¹⁸Часто у проруби можно увидеть сидящих птиц. Они там греются!

понижение температуры возобновится, но только остывать уже будет образовавшееся твёрдое тело (участок FG).

Как показывает опыт, при кристаллизации на участке EF выделяется *ровно то же самое* количество теплоты $Q = \lambda t$, которое было поглощено при плавлении на участке BC .

10.5 Парообразование и конденсация

Парообразование — это переход жидкости в газообразное состояние (в *пар*). Существует два способа парообразования: испарение и кипение.

Испарением называется парообразование, которое происходит при любой температуре со *свободной поверхности* жидкости. Как вы помните из листка «Насыщенный пар», причиной испарения является вылет из жидкости наиболее быстрых молекул, которые способны преодолеть силы межмолекулярного притяжения. Эти молекулы и образуют пар над поверхностью жидкости.

Разные жидкости испаряются с разными скоростями: чем больше силы притяжения молекул друг к другу — тем меньшее число молекул в единицу времени окажутся в состоянии их преодолеть и вылететь наружу, и тем меньше скорость испарения. Быстро испаряются эфир, ацетон, спирт (их иногда называют летучими жидкостями), медленнее — вода, намного медленнее воды испаряются масло и ртуть.

Скорость испарения растёт с повышением температуры (в жару бельё высохнет скорее), поскольку увеличивается средняя кинетическая энергия молекул жидкости, и тем самым возрастает число быстрых молекул, способных покинуть её пределы.

Скорость испарения зависит от площади поверхности жидкости: чем больше площадь, тем большее число молекул получают доступ к поверхности, и испарение идёт быстрее (вот почему при развешивании белья его тщательно расправляют).

Одновременно с испарением наблюдается и обратный процесс: молекулы пара, совершая беспорядочное движение над поверхностью жидкости, частично возвращаются обратно в жидкость. Превращение пара в жидкость называется *конденсацией*.

Конденсация замедляет испарение жидкости. Так, в сухом воздухе бельё высохнет быстрее, чем во влажном. Быстрее оно высохнет и на ветру: пар сносится ветром, и испарение идёт более интенсивно.

В некоторых ситуациях скорость конденсации может оказаться равной скорости испарения. Тогда оба процесса компенсируют друг друга и наступает динамическое равновесие: из плотно закупоренной бутылки жидкость не улетучивается годами, а над поверхностью жидкости в этом случае находится *насыщенный пар*.

Конденсацию водяного пара в атмосфере мы постоянно наблюдаем в виде облаков, дождей и выпадающей по утрам росы; именно испарение и конденсация обеспечивают круговорот воды в природе, поддерживая жизнь на Земле.

Поскольку испарение — это уход из жидкости самых быстрых молекул, в процессе испарения средняя кинетическая энергия молекул жидкости уменьшается, т. е. жидкость *остывает*. Вам хорошо знакомо ощущение прохлады и порой даже зябкости (особенно при ветре), когда выходишь из воды: вода, испаряясь по всей поверхности тела, уносит тепло, ветер же ускоряет процесс испарения¹⁹.

Ту же прохладу можно почувствовать, если провести по руке кусочком ваты, смоченным в летучем растворителе (скажем, в ацетоне или жидкости для снятия лака). В сорокаградусную жару благодаря усиленному испарению влаги через поры нашего тела мы сохраняем свою температуру на уровне нормальной; не будь этого терморегулирующего механизма, в такую жару

¹⁹Теперь понятно, зачем мы дуем на горячий чай. Кстати сказать, ещё лучше при этом *втягивать* воздух в себя, поскольку на поверхность чая тогда приходит сухой окружающий воздух, а не влажный воздух из наших лёгких ;-)

мы бы попросту погибли.

Наоборот, в процессе конденсации жидкость нагревается: молекулы пара при возвращении в жидкость разгоняются силами притяжения со стороны находящихся поблизости молекул жидкости, в результате чего средняя кинетическая энергия молекул жидкости увеличивается (сравните это явление с выделением энергии при кристаллизации расплава!).

10.6 Кипение

Процесс кипения воды вам хорошо знаком. В отличие от испарения, которое происходит только со свободной поверхности жидкости, *кипение* — это парообразование, происходящее *по всему объёму* жидкости.

Кипение оказывается возможным потому, что в жидкости всегда растворено какое-то количество воздуха, попавшего туда в результате диффузии. При нагревании жидкости этот воздух расширяется, пузырьки воздуха постепенно увеличиваются в размерах и становятся видимы невооружённым глазом (в кастрюле с водой они осаждают дно и стенки). Внутри воздушных пузырьков находится насыщенный пар, давление которого, как вы помните, быстро растёт с повышением температуры.

Чем крупнее становятся пузырьки, тем бóльшая действует на них архимедова сила, и определённого момента начинается отрыв и всплытие пузырьков. Поднимаясь вверх, пузырьки попадают в менее нагретые слои жидкости; пар в них конденсируется, и пузырьки сжимаются опять. Схлопывание пузырьков вызывает знакомый нам шум, предшествующий закипанию чайника. Наконец, с течением времени вся жидкость равномерно прогревается, пузырьки достигают поверхности и лопаются, выбрасывая наружу воздух и пар — шум сменяется бульканьем, жидкость кипит.

Пузырьки, таким образом, служат «проводниками» пара изнутри жидкости на её поверхность. При кипении наряду с обычным испарением идёт превращение жидкости в пар по всему объёму — испарение внутрь воздушных пузырьков с последующим выводом пара наружу. Вот почему кипящая жидкость улетучивается очень быстро: чайник, из которого вода испарялась бы много дней, выкипит за полчаса.

В отличие от испарения, происходящего при любой температуре, жидкость начинает кипеть только при достижении *температуры кипения* — именно той температуры, при которой пузырьки воздуха оказываются в состоянии всплыть и добраться до поверхности. *При температуре кипения давление насыщенного пара становится равно внешнему давлению на жидкость (в частности, атмосферному давлению)*. Соответственно, чем больше внешнее давление, тем при более высокой температуре начнётся кипение.

При нормальном атмосферном давлении (1 атм или 10^5 Па) температура кипения воды равна 100°C . Поэтому *давление насыщенного водяного пара при температуре 100°C равно 10^5 Па*. Этот факт необходимо знать для решения задач — часто он считается известным по умолчанию.

На вершине Эльбруса атмосферное давление равно 0,5 атм, и вода там закипит при температуре 82°C . А под давлением 15 атм вода начнёт кипеть только при 200°C .

Температура кипения (при нормальном атмосферном давлении) является строго определённой для данной жидкости величиной²⁰. Так, спирт кипит при 78°C , эфир — при 35°C , ртуть — при 357°C . Обратите внимание: чем более летучей является жидкость, тем ниже её температура кипения. В таблице температур кипения мы видим также, что кислород кипит при -183°C . Значит, при обычных температурах кислород — это газ!

²⁰Температуры кипения, приводимые в таблицах учебников и справочников — это температуры кипения *химически чистых* жидкостей. Наличие в жидкости примесей может изменять температуру кипения. Скажем, водопроводная вода содержит растворённый хлор и некоторые соли, поэтому её температура кипения при нормальном атмосферном давлении может несколько отличаться от 100°C .

Мы знаем, что если чайник снять с огня, то кипение тут же прекратится — процесс кипения требует непрерывного подвода тепла. Вместе с тем, температура воды в чайнике после закипания перестаёт меняться, всё время оставаясь равной $100\text{ }^\circ\text{C}$. Куда же при этом девается подводимое тепло?

Ситуация аналогична процессу плавления: тепло идёт на увеличение потенциальной энергии молекул. В данном случае — на совершение работы по удалению молекул на такие расстояния, что силы притяжения окажутся не способными удерживать молекулы неподалёку друг от друга, и жидкость будет переходить в газообразное состояние.

10.7 График кипения

Рассмотрим графическое представление процесса нагревания жидкости — так называемый *график кипения* (рис. 24).

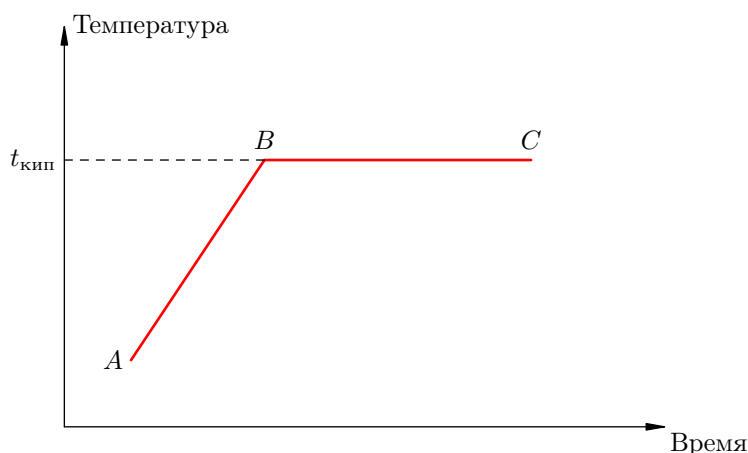


Рис. 24. График кипения

Участок AB предшествует началу кипения. На участке BC жидкость кипит, её масса уменьшается. В точке C жидкость выкипает полностью.

Чтобы целиком пройти участок BC , т. е. чтобы жидкость, уже доведённую до температуры кипения, полностью превратить в пар, к этой жидкости нужно подвести некоторое количество теплоты $Q_{\text{пар}}$. Опыт показывает, что данное количество теплоты прямо пропорционально массе жидкости:

$$Q_{\text{пар}} = Lm.$$

Коэффициент пропорциональности L называется *удельной теплотой парообразования* жидкости (при температуре кипения). Удельная теплота парообразования численно равна количеству теплоты, которое нужно подвести к 1 кг жидкости, взятой при температуре кипения, чтобы полностью превратить её в пар.

Так, при $100\text{ }^\circ\text{C}$ удельная теплота парообразования воды равна 2300 кДж/кг . Интересно сравнить её с удельной теплотой плавления льда (340 кДж/кг) — удельная теплота парообразования почти в семь раз больше! Это и не удивительно: ведь для плавления льда нужно лишь разрушить упорядоченное расположение молекул воды в узлах кристаллической решётки; при этом расстояния между молекулами остаются примерно теми же (порядка размеров самих молекул). А вот для превращения воды в пар нужно совершить куда бóльшую работу по разрыву всех связей между молекулами и удалению молекул на значительные расстояния друг от друга (гораздо большие, чем размеры молекул).

10.8 График конденсации

Процесс конденсации пара и последующего остывания жидкости выглядит на графике симметрично процессу нагревания и кипения. Вот соответствующий *график конденсации* для случая стогоградусного водяного пара, наиболее часто встречающегося в задачах (рис. 25).

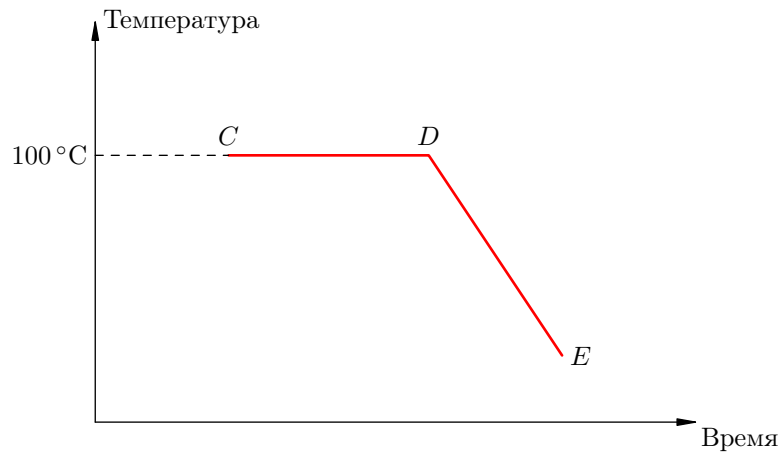


Рис. 25. График конденсации

В точке *C* имеем водяной пар при 100 °С. На участке *CD* идёт конденсация; внутри этого участка — смесь пара и воды при 100 °С. В точке *D* пара больше нет, имеется лишь вода при 100 °С. Участок *DE* — остывание этой воды.

Опыт показывает, что при конденсации пара массы m (т. е. при прохождении участка *CD*) выделяется *ровно то же самое* количество теплоты $Q = Lm$, которое было потрачено на превращение в пар жидкости массы m при данной температуре.

Давайте ради интереса сравним следующие количества теплоты:

- Q_1 , которое выделяется при конденсации 1 г водяного пара;
- Q_2 , которое выделяется при остывании получившейся стогоградусной воды до температуры, скажем, 20 °С.

Имеем:

$$Q_1 = Lm = 2300000 \cdot 0,001 = 2300 \text{ Дж};$$
$$Q_2 = cm\Delta t = 4200 \cdot 0,001 \cdot 80 = 336 \text{ Дж}.$$

Эти числа наглядно показывают, что ожог паром гораздо страшнее ожога кипятком. При попадании на кожу кипятка выделяется «всего лишь» Q_2 (кипяток остывает). А вот при ожоге паром сначала выделится на порядок большее количество теплоты Q_1 (пар конденсируется), образуется стогоградусная вода, после чего добавится та же величина Q_2 при остывании этой воды.

11 Первый закон термодинамики

Начнём с обсуждения работы газа.

Газ, находящийся в сосуде под поршнем, действует на поршень с силой $F = pS$, где p — давление газа, S — площадь поршня. Если при этом поршень перемещается, то газ совершает работу.

При расширении газа эта работа будет положительной (сила давления газа и перемещение поршня направлены в одну сторону). При сжатии работа газа отрицательна (сила давления газа и перемещение поршня направлены в противоположные стороны).

11.1 Работа газа в изобарном процессе

Предположим, что газ расширяется при постоянном давлении p . Тогда сила F , с которой газ действует на поршень, также постоянна. Пусть поршень переместился на расстояние Δx (рис. 26).

Работа газа равна:

$$A = F\Delta x = pS\Delta x.$$

Но $S\Delta x = \Delta V$ — изменение объёма газа. Поэтому для работы газа при изобарном расширении мы получаем формулу:

$$A = p\Delta V. \quad (9)$$

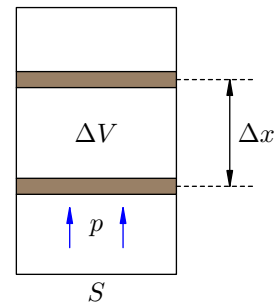


Рис. 26. $A = p\Delta V$

Если V_1 и V_2 — начальный и конечный объём газа, то для работы газа имеем:

$$A = p(V_2 - V_1).$$

Изобразив данный процесс на pV -диаграмме, мы видим, что работа газа равна площади прямоугольника под графиком нашего процесса (рис. 27).

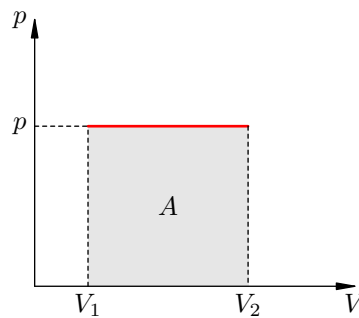


Рис. 27. Работа газа как площадь

Пусть теперь газ изобарно сжимается от объёма V_1 до объёма V_2 . С помощью аналогичных рассуждений приходим к формуле:

$$A = -p(V_1 - V_2).$$

Но $-(V_1 - V_2) = V_2 - V_1 = \Delta V$, и снова получается формула (9).

Работа газа опять-таки будет равна площади под графиком процесса на pV -диаграмме, но теперь со знаком минус.

Итак, формула $A = p\Delta V$ выражает работу газа при постоянном давлении — как в процессе расширения газа, так и в процессе сжатия.

11.2 Работа газа в произвольном процессе

Геометрическая интерпретация работы газа (как площади под графиком процесса на pV -диаграмме) сохраняется и в общем случае неизобарного процесса.

Действительно, рассмотрим малое изменение dV объёма газа — настолько малое, что давление p будет оставаться приблизительно постоянным. Газ совершит малую работу $dA = pdV$. Тогда работа A газа во всём процессе найдётся суммированием этих малых работ:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV.$$

Но данный интеграл как раз и является площадью криволинейной трапеции (рис. 28):

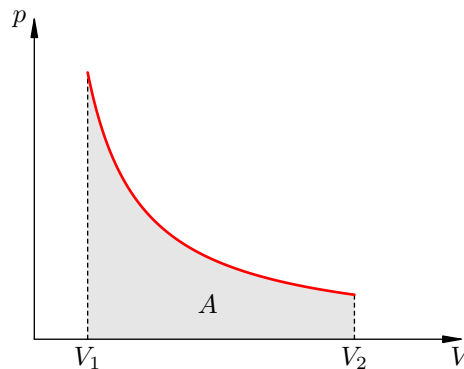


Рис. 28. Работа газа как площадь

11.3 Работа, совершаемая над газом

Наряду с работой A , которую совершает газ по передвижению поршня, рассматривают также работу A' , которую поршень совершает над газом.

Если газ действует на поршень с силой \vec{F} , то по третьему закону Ньютона поршень действует на газ с силой \vec{F}' , равной силе \vec{F} по модулю и противоположной по направлению: $\vec{F}' = -\vec{F}$ (рис. 29).

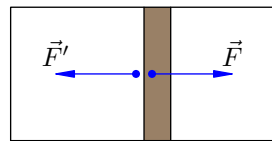


Рис. 29. Внешняя сила \vec{F}' , действующая на газ

Следовательно, работа поршня A' равна по модулю и противоположна по знаку работе газа:

$$A' = -A.$$

Так, в процессе расширения газ совершает положительную работу ($A > 0$); при этом работа, совершаемая над газом, отрицательна ($A' < 0$). Наоборот, при сжатии работа газа отрицательна ($A < 0$), а работа, совершаемая поршнем над газом, положительна ($A' > 0$).

Будьте внимательны: если в задаче просят найти работу, совершённую над газом, то имеется в виду работа A' .

11.4 Первый закон термодинамики

Как мы знаем, существует лишь два способа изменения внутренней энергии тела: теплопередача и совершение работы.

Опыт показывает, что эти способы независимы — в том смысле, что их результаты складываются. Если телу в процессе теплообмена передано количество теплоты Q , и если в то же время над телом совершена работа A' , то изменение внутренней энергии тела будет равно:

$$\Delta U = Q + A'. \quad (10)$$

Нас больше всего интересует случай, когда тело является газом. Тогда $A' = -A$ (где A , как всегда, есть работа самого газа). Формула (10) принимает вид: $\Delta U = Q - A$, или

$$Q = \Delta U + A. \quad (11)$$

Соотношение (11) называется *первым законом термодинамики*. Смысл его прост: *количество теплоты, переданное газу, идёт на изменение внутренней энергии газа и на совершение газом работы*.

Напомним, что величина Q может быть и отрицательной: в таком случае тепло отводится от газа. Но первый закон термодинамики остаётся справедливым в любом случае. Он является одним из фундаментальных физических законов и находит подтверждение в многочисленных явлениях и экспериментах.

11.5 Применение первого закона термодинамики к изопроцессам

Напомним, что в изопроцессе остаётся неизменным значение некоторой величины, характеризующей состояние газа — температуры, объёма или давления. Для каждого вида изопроцессов запись первого закона термодинамики упрощается.

1. Изотермический процесс, $T = \text{const}$.

Внутренняя энергия идеального газа зависит только от его температуры. Если температура газа не меняется, то не меняется и внутренняя энергия: $\Delta U = 0$. Тогда формула (11) даёт:

$$Q = A.$$

Всё подведённое к газу тепло идёт на совершение газом работы.

2. Изохорный процесс, $V = \text{const}$.

Если объём газа остаётся постоянным, то поршень не перемещается, и потому работа газа равна нулю: $A = 0$. Тогда первый закон термодинамики даёт:

$$Q = \Delta U.$$

Всё тепло, переданное газу, идёт на изменение его внутренней энергии.

3. Изобарный процесс, $p = \text{const}$.

Подведённое к газу тепло идёт как на изменение внутренней энергии, так и на совершение работы (для которой справедлива формула (9)). Имеем:

$$Q = \Delta U + p\Delta V.$$

11.6 Адиабатный процесс

Процесс называется *адиабатным*, если он идёт без теплообмена с окружающими телами.

Адиабатный процесс совершается газом, находящимся в теплоизолированном сосуде. Такой сосуд препятствует всем видам теплопередачи: теплопроводности, конвекции, излучению. Пример теплоизолированного сосуда — термос.

Приблизительно адиабатным будет всякий процесс, протекающий достаточно быстро: в течение процесса теплообмен просто не успевает произойти.

При адиабатном процессе $Q = 0$. Из первого закона термодинамики получаем: $A + \Delta U = 0$, или $A = -\Delta U$.

В процессе адиабатного расширения газ совершает положительную работу, поэтому $\Delta U < 0$ (работа совершается за счёт убыли внутренней энергии). Следовательно, газ охлаждается. Если заставить газ совершить достаточно большую работу, охладить его можно весьма сильно. Именно на этом основаны методы сжижения газов.

Наоборот, в процессе адиабатного сжатия будет $A < 0$, поэтому $\Delta U > 0$: газ нагревается. Адиабатное нагревание воздуха используется в дизельных двигателях для воспламенения топлива.

Кривая, изображающая ход адиабатного процесса, называется *адиабатой*. Интересно сравнить ход адиабаты и изотермы на pV -диаграмме (рис. 30).

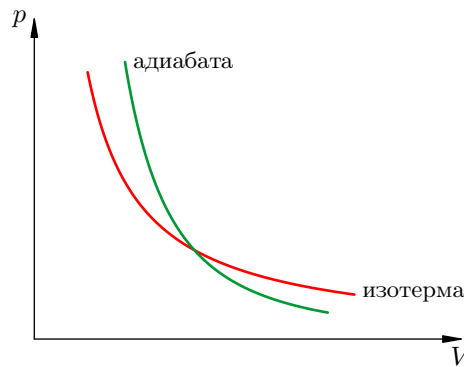


Рис. 30. Сравнительный ход изотермы и адиабаты

В обоих процессах давление убывает с увеличением объёма, но в адиабатном процессе убывание идёт быстрее. Почему?

При изотермическом расширении давление падает потому, что уменьшается концентрация частиц газа, в результате чего удары частиц по стенкам сосуда становятся реже. Однако интенсивность этих ударов остаётся прежней: ведь температура газа не меняется — значит, не меняется и средняя кинетическая энергия его частиц.

А при адиабатном расширении, наряду с уменьшением концентрации частиц, падает также и температура газа. Удары частиц становятся не только более редкими, но и более слабыми. Вот почему адиабата убывает быстрее изотермы.

12 Тепловые машины

Коротко говоря, *тепловые машины* преобразуют теплоту в работу или, наоборот, работу в теплоту.

Тепловые машины бывают двух видов — в зависимости от направления протекающих в них процессов.

1. *Тепловые двигатели* преобразуют теплоту, поступающую от внешнего источника, в механическую работу.

Автомобильный двигатель внутреннего сгорания — это пример теплового двигателя. В нём происходит преобразование тепла, выделяющегося при сгорании топлива, в механическую энергию автомобиля.

2. *Холодильные машины* передают тепло от менее нагретого тела к более нагретому за счёт механической работы внешнего источника.

Бытовой холодильник, который стоит у вас в квартире, служит примером холодильной машины. В нём тепло отводится от холодильной камеры и передаётся в окружающее пространство.

Рассмотрим эти виды тепловых машин более подробно.

12.1 Тепловые двигатели

Мы знаем, что совершение над телом работы есть один из способов изменения его внутренней энергии: совершённая работа как бы растворяется в теле, переходя в энергию беспорядочного движения и взаимодействия его частиц.

Тепловой двигатель — это устройство, которое, наоборот, извлекает полезную работу из «хаотической» внутренней энергии тела. Изобретение теплового двигателя радикально изменило облик человеческой цивилизации.

Принципиальную схему теплового двигателя можно изобразить следующим образом (рис. 31). Давайте разбираться, что означают элементы данной схемы.

Рабочее тело двигателя — это газ. Он расширяется, двигает поршень и совершает тем самым полезную механическую работу.

Но чтобы заставить газ расширяться, преодолевая внешние силы, нужно нагреть его до температуры, которая существенно выше температуры окружающей среды. Для этого газ приводится в контакт с *нагревателем* — сгорающим топливом.

В процессе сгорания топлива выделяется значительная энергия, часть которой идёт на нагревание газа. Газ получает от нагревателя количество теплоты Q_1 . Именно за счёт этого тепла двигатель совершает полезную работу A .

Это всё понятно. Что такое холодильник и зачем он нужен?

При однократном расширении газа мы можем использовать поступающее тепло максимально эффективно и целиком превратить его в работу. Для этого надо расширять газ изотермически: первый закон термодинамики, как мы знаем, даёт нам в этом случае $A = Q_1$.

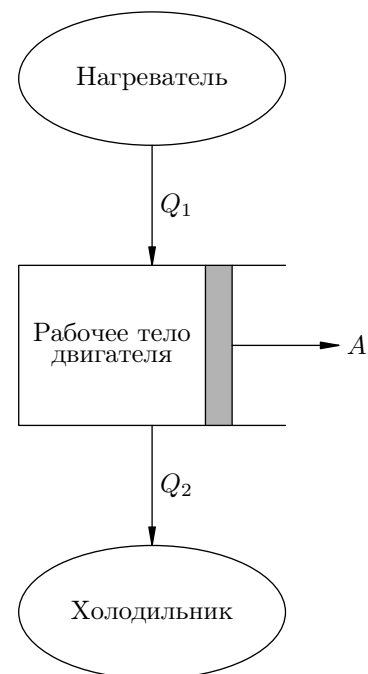


Рис. 31. Тепловой двигатель

Но однократное расширение никому не нужно. Двигатель должен работать *циклически*, обеспечивая периодическую повторяемость движений поршня. Следовательно, по окончании расширения газ нужно сжимать, возвращая его в исходное состояние.

В процессе расширения газ совершает некоторую положительную работу A_1 . В процессе сжатия над газом совершается положительная работа A_2 (а сам газ совершает отрицательную работу $-A_2$). В итоге полезная работа газа за цикл: $A = A_1 - A_2$.

Разумеется, должно быть $A > 0$, или $A_2 < A_1$ (иначе никакого смысла в двигателе нет). Сжимая газ, мы должны совершить меньшую работу, чем совершил газ при расширении.

Как этого достичь? Ответ: сжимать газ под меньшими давлениями, чем были в ходе расширения. Иными словами, на pV -диаграмме процесс сжатия должен идти *ниже* процесса расширения, т. е. цикл должен проходиться *по часовой стрелке* (рис. 32).

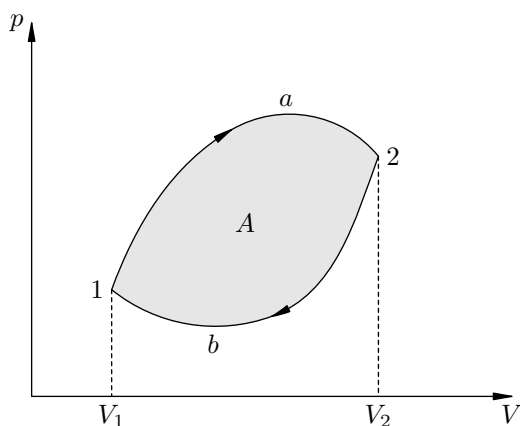


Рис. 32. Цикл теплового двигателя

Например, в цикле на рисунке работа газа при расширении равна площади криволинейной трапеции $V_1 1 a 2 V_2$. Аналогично, работа газа при сжатии равна площади криволинейной трапеции $V_1 1 b 2 V_2$ со знаком минус. В результате работа A газа за цикл оказывается положительной и равной площади цикла $1 a 2 b 1$.

Хорошо, но как заставить газ возвращаться в исходное состояние по более низкой кривой, то есть через состояния с меньшими давлениями? Вспомним, что при данном объёме давление газа тем меньше, чем ниже температура. Стало быть, при сжатии газ должен проходить состояния с меньшими температурами.

Вот именно для этого и нужен холодильник: чтобы *охлаждать* газ в процессе сжатия. Холодильником может служить атмосфера (для двигателей внутреннего сгорания) или охлаждающая проточная вода (для паровых турбин).

При охлаждении газ отдаёт холодильнику некоторое количество теплоты Q_2 . Суммарное количество теплоты, полученное газом за цикл, оказывается равным $Q_1 - Q_2$. Согласно первому закону термодинамики:

$$Q_1 - Q_2 = A + \Delta U,$$

где ΔU — изменение внутренней энергии газа за цикл. Оно равно нулю: $\Delta U = 0$, так как газ вернулся в исходное состояние (а внутренняя энергия, как мы помним, является *функцией состояния*). В итоге работа газа за цикл получается равна:

$$A = Q_1 - Q_2. \tag{12}$$

Как видите, $A < Q_1$: не удаётся полностью превратить в работу поступающее от нагревателя тепло. Часть теплоты приходится отдавать холодильнику — для обеспечения цикличности процесса.

Показателем эффективности превращения энергии сгорающего топлива в механическую работу служит коэффициент полезного действия теплового двигателя.

КПД теплового двигателя — это отношение механической работы A к количеству теплоты Q_1 , поступившему от нагревателя:

$$\eta = \frac{A}{Q_1}.$$

С учётом соотношения (12) имеем также

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}. \quad (13)$$

КПД теплового двигателя, как видим, всегда меньше единицы. Например, КПД паровых турбин приблизительно 25%, а КПД двигателей внутреннего сгорания около 40%.

12.2 Холодильные машины

Житейский опыт и физические эксперименты говорят нам о том, что в процессе теплообмена теплота передаётся от более нагретого тела к менее нагретому, но не наоборот. Никогда не наблюдаются процессы, в которых за счёт теплообмена энергия *самопроизвольно* переходит от холодного тела к горячему, в результате чего холодное тело ещё больше остывало бы, а горячее тело — ещё больше нагревалось.

Ключевое слово здесь — «самопроизвольно». Если использовать внешний источник энергии, то осуществить процесс передачи тепла от холодного тела к горячему оказывается вполне возможным. Это и делают холодильные машины.

По сравнению с тепловым двигателем процессы в холодильной машине имеют противоположное направление (рис. 33).

Рабочее тело холодильной машины называют также *хладагентом*. Мы для простоты будем считать его газом, который поглощает теплоту при расширении и отдаёт при сжатии²¹.

Холодильник в холодильной машине — это тело, от которого отводится теплота. Холодильник передаёт рабочему телу (газу) количество теплоты Q_2 , в результате чего газ расширяется.

В ходе сжатия газ отдаёт теплоту Q_1 более нагретому телу — *нагревателю*. Чтобы такая теплопередача осуществлялась, надо сжимать газ при более высоких температурах, чем были при расширении. Это возможно лишь за счёт работы A' , совершаемой внешним источником (например, электродвигателем)²². Поэтому количество теплоты, передаваемое нагревателю, оказывается больше количества теплоты, забираемого от холодильника, как раз на величину A' :

$$Q_1 = Q_2 + A'.$$

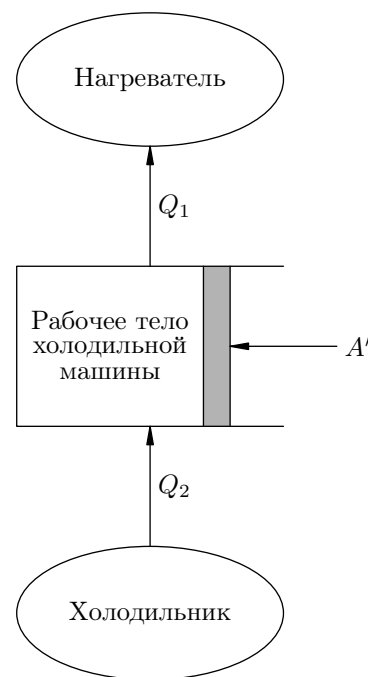


Рис. 33. Холодильная машина

²¹В реальных холодильных установках хладагент — это летучий раствор с низкой температурой кипения, который забирает теплоту в процессе испарения и отдаёт при конденсации.

²²В реальных холодильных агрегатах электродвигатель создаёт в *испарителе* низкое давление, в результате чего хладагент вскипает и забирает тепло; наоборот, в *конденсаторе* электродвигатель создаёт высокое давление, под которым хладагент конденсируется и отдаёт тепло.

Таким образом, на pV -диаграмме рабочий цикл холодильной машины идёт *против часовой стрелки*. Площадь цикла — это работа A' , совершаемая внешним источником (рис. 34).

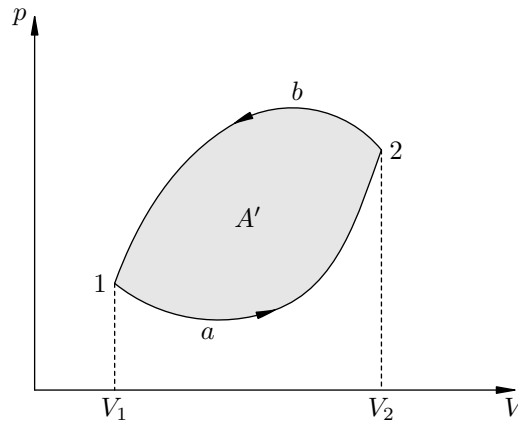


Рис. 34. Цикл холодильной машины

Основное назначение холодильной машины — охлаждение некоторого резервуара (например, морозильной камеры). В таком случае данный резервуар играет роль холодильника, а нагревателем служит окружающая среда — в неё рассеивается отводимое от резервуара тепло.

Показателем эффективности работы холодильной машины является *холодильный коэффициент*, равный отношению отведённого от холодильника тепла к работе внешнего источника:

$$\alpha = \frac{Q_2}{A'}.$$

Холодильный коэффициент может быть и больше единицы. В реальных холодильниках он принимает значения приблизительно от 1 до 3.

Имеется ещё одно интересное применение: холодильная машина может работать как *тепловой насос*. Тогда её назначение — нагревание некоторого резервуара (например, обогрев помещения) за счёт тепла, отводимого от окружающей среды. В данном случае этот резервуар будет нагревателем, а окружающая среда — холодильником.

Показателем эффективности работы теплового насоса служит *отопительный коэффициент*, равный отношению количества теплоты, переданного обогреваемому резервуару, к работе внешнего источника:

$$\beta = \frac{Q_1}{A'}.$$

Значения отопительного коэффициента реальных тепловых насосов находятся обычно в диапазоне от 3 до 5.

12.3 Тепловая машина Карно

Важными характеристиками тепловой машины являются наибольшее и наименьшее значения температуры рабочего тела в ходе цикла. Эти значения называются соответственно *температурой нагревателя* и *температурой холодильника*.

Мы видели, что КПД теплового двигателя строго меньше единицы. Возникает естественный вопрос: каков наибольший возможный КПД теплового двигателя с фиксированными значениями температуры нагревателя T_1 и температуры холодильника T_2 ?

Пусть, например, максимальная температура рабочего тела двигателя равна 1000 К, а минимальная — 300 К. Каков теоретический предел КПД такого двигателя?

Ответ на поставленный вопрос дал французский физик и инженер Сади Карно в 1824 году. Он придумал и исследовал замечательную тепловую машину с идеальным газом в качестве

рабочего тела. Эта машина работает по *циклу Карно*, состоящему из двух изотерм и двух адиабат.

Рассмотрим *прямой цикл* машины Карно, идущий по часовой стрелке (рис. 35). В этом случае машина функционирует как тепловой двигатель.

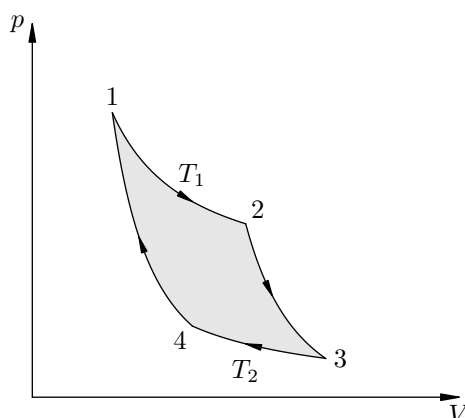


Рис. 35. Цикл Карно

Изотерма 1 → 2. На участке 1 → 2 газ приводится в тепловой контакт с нагревателем температуры T_1 и расширяется изотермически. От нагревателя поступает количество теплоты Q_1 и целиком превращается в работу на этом участке: $A_{12} = Q_1$.

Адиабата 2 → 3. В целях последующего сжатия нужно перевести газ в зону более низких температур. Для этого газ теплоизолируется, а затем расширяется адиабатно на участке 2 → 3. При расширении газ совершает положительную работу A_{23} , и за счёт этого уменьшается его внутренняя энергия: $\Delta U_{23} = -A_{23}$.

Изотерма 3 → 4. Теплоизоляция снимается, газ приводится в тепловой контакт с холодильником температуры T_2 . Происходит изотермическое сжатие. Газ отдаёт холодильнику количество теплоты Q_2 и совершает отрицательную работу $A_{34} = -Q_2$.

Адиабата 4 → 1. Этот участок необходим для возврата газа в исходное состояние. В ходе адиабатного сжатия газ совершает отрицательную работу A_{41} , а изменение внутренней энергии положительно: $\Delta U_{41} = -A_{41}$. Газ нагревается до исходной температуры T_1 .

Карно нашёл КПД этого цикла (вычисления, к сожалению, выходят за рамки школьной программы):

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (14)$$

Кроме того, он доказал, что *КПД цикла Карно является максимально возможным для всех тепловых двигателей с температурой нагревателя T_1 и температурой холодильника T_2 .*

Так, в приведённом выше примере ($T_1 = 1000$ К, $T_2 = 300$ К) имеем:

$$\eta_{\max} = \frac{1000 - 300}{1000} = 0,7 (= 70\%).$$

В чём смысл использования именно изотерм и адиабат, а не каких-то других процессов? Оказывается, изотермические и адиабатные процессы делают машину Карно *обратимой*. Её можно запустить по *обратному циклу* (против часовой стрелки) между теми же нагревателем и холодильником, не привлекая другие устройства. В таком случае машина Карно будет функционировать как холодильная машина.

Возможность запуска машины Карно в обоих направлениях играет очень большую роль в термодинамике. Например, данный факт служит звеном доказательства максимальности КПД цикла Карно. Мы ещё вернёмся к этому в следующей статье, посвящённой второму закону термодинамики.

12.4 Тепловые двигатели и охрана окружающей среды

Тепловые двигатели наносят серьёзный ущерб окружающей среде. Их повсеместное использование приводит к целому ряду негативных эффектов.

- Рассеяние в атмосферу огромного количества тепловой энергии приводит к повышению температуры на планете. Потепление климата грозит обернуться таянием ледников и катастрофическими бедствиями.
- К потеплению климата ведёт также накопление в атмосфере углекислого газа, который замедляет уход теплового излучения Земли в космос (парниковый эффект).
- Из-за высокой концентрации продуктов сгорания топлива ухудшается экологическая ситуация.

Это — проблемы в масштабе всей цивилизации. Для борьбы с вредными последствиями работы тепловых двигателей следует повышать их КПД, снижать выбросы токсичных веществ, разрабатывать новые виды топлива и экономно расходовать энергию.

13 Второй закон термодинамики

Не все физические процессы, допускаемые нашим воображением, могут осуществляться в реальности.

Например, в течение нескольких столетий предпринимались попытки изобрести *вечный двигатель первого рода* — устройство, способное производить неограниченное количество механической работы само по себе, без привлечения внешних источников энергии.

Все подобные проекты, зачастую весьма хитроумные, неизменно терпели крах. В конечном счёте это привело к открытию фундаментального закона природы — закона сохранения энергии. Любой процесс, нарушающий закон сохранения энергии, оказывается невозможным; точнее — не обнаружено ни одного процесса, в котором не выполнялся бы закон сохранения энергии.

В термодинамике закон сохранения энергии принял форму *первого закона термодинамики*.

13.1 Необратимость процессов в природе

Существуют, однако, и другие ограничения на ход процессов, не связанные с законом сохранения энергии. Оказывается, *реальные процессы необратимы: они могут самопроизвольно идти лишь в одном определённом направлении*. Обратные им процессы, также не нарушающие закон сохранения энергии, сами по себе никогда не протекают.

Так, если привести в тепловой контакт горячее и холодное тело, то энергия в процессе теплообмена будет передаваться от горячего тела к холодному. Обратный процесс, в результате которого холодное тело ещё больше остывало бы, а горячее — ещё больше нагревалось, хотя и возможен с энергетической точки зрения, в действительности *сам по себе* не происходит. *Теплопередача от горячего тела к холодному является необратимым процессом*²³.

Подобных примеров можно привести сколько угодно. Ложка падает со стола и остаётся лежать на полу — кинетическая энергия её механического движения переходит во внутреннюю энергию пола и самой ложки. Энергетически возможен и обратный процесс: молекулы со стороны пола синхронно ударят по ложке так, что она запрыгнет обратно на стол (а участок пола при этом охладится, потеряв внутреннюю энергию). Но такое в природе никогда не наблюдалось. *Преобразование механической энергии во внутреннюю является необратимым процессом*.

13.2 Постулаты Клаузиуса и Кельвина

Необратимость процессов теплопередачи от горячего тела к холодному и превращения механической энергии во внутреннюю была постулирована во *втором законе термодинамики*. Две эквивалентные формулировки второго закона термодинамики принадлежат Клаузиусу и Томсону (лорду Кельвину).

Постулат Клаузиуса. *Невозможен процесс, единственным результатом которого является передача тепла от менее нагретого тела к более нагретому.*

Процесс, при котором тепло передаётся от менее нагретого тела к более нагретому, происходит в холодильных машинах. Но эта передача тепла не является единственным результатом данного процесса. Происходят изменения и в других телах — например, работает внешний источник энергии. Постулат Клаузиуса утверждает невозможность самопроизвольной теплопередачи от холодного тела к горячему.

Постулат Кельвина. *Невозможен циклический процесс, единственным результатом которого является получение работы за счёт охлаждения теплового резервуара.*

²³Подчеркнём ещё раз, что речь идёт о невозможности *самопроизвольного* протекания обратного процесса. В принципе передать энергию от холодного тела к горячему можно — но только за счёт работы внешнего источника. Именно этим и занимаются холодильные машины.

В тепловом двигателе работа A получается за счёт отвода тепла Q_1 от теплового резервуара — нагревателя. Но получение работы не является единственным результатом данного процесса. Мы уже отмечали, что для обеспечения цикличности работы теплового двигателя какое-то количество теплоты Q_2 должно быть отдано другому резервуару — холодильнику. Поэтому происходят изменения и в других телах.

Фактически постулат Кельвина запрещает существование теплового двигателя с КПД, равным единице.

Гипотетический тепловой двигатель, целиком превращающий в работу поступающее от нагревателя тепло, называется *вечным двигателем второго рода*. Он не противоречит закону сохранения энергии. Если бы такой двигатель был изобретён, люди получили бы возможность без потерь превращать в работу огромные запасы внутренней энергии морей и океанов. Но невозможность создать вечный двигатель второго рода как раз и утверждается постулатом Кельвина.

13.3 Эквивалентность постулатов Клаузиуса и Кельвина

Постулаты Клаузиуса и Кельвина логически следуют друг из друга. Показать это совсем не сложно.

Предположим сначала, что неверен постулат Клаузиуса. Тогда существует процесс X , единственным результатом которого является передача тепла Q от менее нагретого тела L к более нагретому телу M .

Возьмём тепловой двигатель, нагревателем которого является тело M , а холодильником — тело L . Двигатель подберём так, чтобы за цикл к холодильнику поступало как раз тепло Q . Совершим один цикл, в ходе которого двигатель производит работу A , после чего осуществим процесс X . Тепло Q вернётся к телу M .

Тогда окажется, что в результате циклического процесса наш двигатель произвёл работу A единственно за счёт тепла, отведённого от нагревателя M . Следовательно, неверен постулат Кельвина.

Наоборот, предположим, что неверен постулат Кельвина. Тогда существует циклический процесс Y , единственным результатом которого является получение работы A за счёт тепла, отводимого от некоторого резервуара L .

Возьмём тело M — более горячее, чем L . Запустим процесс Y . От тела L будет отведено тепло Q . Полученную работу $A = Q$ превратим во внутреннюю энергию тела M (например, с помощью трения).

В итоге мы осуществим процесс, единственным результатом которого является передача тепла Q от менее нагретого тела L к более нагретому телу M . Никаких других изменений не произошло (ведь процесс Y — циклический!). Стало быть, постулат Клаузиуса неверен.

13.4 Обратимые процессы

В разделе «Тепловые машины» мы отметили, что изотермические и адиабатные процессы делают машину Карно обратимой, но не объяснили — почему.

Кроме того, мы сказали, что все реальные процессы необратимы. Как это увязать с упомянутой обратимостью цикла Карно?

Прежде всего, нужно рассказать о важнейшей (наряду с идеальным газом) идеализации в термодинамике — равновесных обратимых процессах.

Равновесное состояние газа (и вообще любой термодинамической системы) — это состояние теплового равновесия²⁴. В этом состоянии определены значения макроскопических параметров:

²⁴Вспоминайте раздел «Температура»!

давления, объёма, температуры. . . Равновесное состояние может быть изображено точкой на диаграммах состояния (т. е. pV -, VT - и pT -диаграммах).

Равновесный процесс представляет собой последовательную цепочку близких равновесных состояний. Равновесный процесс может быть изображён непрерывной линией на диаграммах состояния.

Как вы теперь понимаете, все процессы, графики которых мы рассматривали в предыдущих листках, предполагались равновесными — ведь только в этом случае можно говорить о «графике процесса».

Процесс можно считать равновесным, если параметры газа меняются достаточно медленно. Настолько медленно, что в каждый момент времени будет успевать устанавливаться новое равновесное состояние. Такие медленные равновесные процессы называют ещё *квазистатическими*.

Вот пример квазистатического (равновесного) процесса. Пусть имеется вертикальный цилиндр с газом под поршнем. Положим на поршень песчинку. Потом другую, третью, сотую, тысячную. Получим чрезвычайно медленное сжатие газа, представляющее собой череду сменяющихся друг друга равновесных состояний.

Теперь начнём снимать песчинки обратно, всё так же по одной. Получим квазистатическое равновесное расширение газа. При этом газ пройдёт в обратном направлении *те же самые* состояния, которые он проходил в предыдущем процессе равновесного сжатия. Действительно, раз уж при каждом положении поршня успевает установиться тепловое равновесие, то значения макроскопических параметров определяются только самим положением поршня, но не направлением его движения.

Мы видим, что равновесный процесс является *обратимым* — его можно провести в обратном направлении через ту же самую цепочку равновесных состояний. На диаграммах состояния обратимый процесс идёт по одной и той же линии как в прямом, так и в обратном направлении.

Если же вместо песчинок поставить на поршень увесистую гирьку, то процесс сжатия газа пойдёт весьма быстро. Давление газа непосредственно под поршнем будет больше, чем у дна сосуда, и мы уже не сможем охарактеризовать состояние газа в каждый момент времени каким-то одним значением давления. Состояния, проходимые газом, не будут состояниями теплового равновесия (макроскопические параметры не успевают принимать определённые значения для всего газа). Стало быть, процесс быстрого сжатия газа будет *неравновесным*.

Кроме того, такой процесс будет *необратимым*. Ведь если столь же быстро расширять газ, то давление непосредственно под поршнем теперь окажется меньше, чем у дна сосуда. Следовательно, при быстром расширении газ проходит через иную цепочку состояний, чем в процессе сжатия.

Процессы, идущие бесконечно медленно, являются обратимыми. Это идеализация. Реальные процессы идут с конечной скоростью и потому необратимы.

13.5 Обратимость машины Карно

Пусть некоторая тепловая машина осуществляет цикл между нагревателем с фиксированной температурой T_1 и холодильником с фиксированной температурой T_2 . Как сделать этот цикл обратимым?

Разумеется, все процессы цикла должны быть квазистатическими — наша машина будет работать бесконечно медленно²⁵. Но этого не достаточно. То, что машина обязана работать в прямом и обратном направлении (т. е. как тепловой двигатель и как холодильная машина) *между одними и теми же нагревателем и холодильником*, налагает дополнительные требования.

²⁵Мощность такой машины равна нулю!

При работе в прямом направлении рабочее тело (газ) получает от нагревателя тепло Q_1 и отдаёт холодильнику тепло Q_2 . Эти процессы теплопередачи должны быть обратимы: в самом деле, при работе в обратном направлении газ должен забрать у холодильника тепло Q_2 и отдать нагревателю тепло Q_1 , проходя через те же самые состояния, что и в прямом направлении.

Можно ли сделать теплопередачу обратимой? Ведь если температура газа будет отличаться от температуры нагревателя (холодильника), передача тепла будет необратима в силу постулата Клаузиуса!

Единственный выход состоит в том, чтобы тепловое взаимодействие газа с нагревателем и холодильником происходило *изотермически*. В ходе теплообмена газ имеет ту же температуру, что и нагреватель (холодильник), и бесконечно медленно, обратимым образом обменивается с ними теплом. Вот откуда берутся изотермы в цикле Карно: только они и могут соответствовать тепловому контакту газа с нагревателем и холодильником.

Изменение температуры газа в цикле тоже должно происходить обратимо; значит, и тут нужно исключать необратимый теплообмен. Единственная возможность — теплоизолировать газ и использовать адиабатные процессы. Если проводить их квазистатически, они будут обратимыми.

Таким образом, цикл Карно — это единственный циклический процесс, который можно осуществлять обратимым образом между данными нагревателем и холодильником с фиксированными температурами.

Разумеется, машина Карно является идеализацией — уже потому, что использует бесконечно медленные процессы. Поэтому её часто называют *идеальной тепловой машиной*.