

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ  
Белорусский национальный технический университет

---

Кафедра «Физика»

## ЭЛЕМЕНТЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ И СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

Пособие

для студентов специальностей

1-70 02 01 «Промышленное и гражданское строительство»,

1-70 04 02 «Теплогазоснабжение, вентиляция и охрана

воздушного бассейна», 1-70 04 03 «Водоснабжение,

водоотведение и охрана водных ресурсов»,

1-70 03 02 «Мосты, транспортные тоннели

и метрополитены»

*Рекомендовано учебно-методическим объединением по образованию  
в области строительства и архитектуры*

Минск  
БНТУ  
2016

УДК 533.16 (075.8)(076.5)

ББК 22.3я7

Э45

Авторы:

*А. К. Есман, В. А. Потачиц, И. А. Климович, А. А. Иванов (1-й раздел);  
А. И. Бибик, О. А. Бояришинова, Е. В. Журавкевич, С. В. Попко,  
Г. Л. Зыков (2-й раздел)*

Рецензенты:

д-р физ.-мат. наук, проф., зав. кафедрой теоретической физики  
и астрофизики БГУ *И. Д. Феранчук*;  
канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры общей физики БГУ  
*В. В. Асташинский*

Э45 **Элементы** молекулярной и статистической физики : пособие для студентов специальностей 1-70 02 01 «Промышленное и гражданское строительство», 1-70 04 02 «Теплогазоснабжение, вентиляция и охрана воздушного бассейна», 1-70 04 03 «Водоснабжение, водоотведение и охрана водных ресурсов», 1-70 03 02 «Мосты, транспортные тоннели и метрополитены» / А. К. Есман [и др.]. – Минск : БНТУ, 2016. – 44 с. ISBN 978-985-550-514-4.

В пособии представлены материалы для проведения лабораторного практикума по изучению основных понятий молекулярно-кинетической теории, а также общие принципы протекания термодинамических процессов. Рассмотрены основное уравнение молекулярно-кинетической теории, закон Максвелла о распределении молекул идеального газа по скоростям, проанализированы причины происхождения силы внутреннего трения в газах, раскрыты основные понятия термодинамики, рассмотрен цикл Карно для тепловой машины, введено понятие энтропии.

Изложена методика и дано обоснование определения коэффициента вязкости воздуха методом Пуазейля, а также представлена методика определения приращения энтропии при нагревании и плавлении олова.

УДК 533.16 (075.8)(076.5)

ББК 22.3я7

ISBN 978-985-550-514-4

© Белорусский национальный  
технический университет, 2016

# 1. ИЗУЧЕНИЕ ОСНОВНЫХ МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ГАЗА

## ***Цель работы:***

- а) изучить физическую кинетику газов;
- б) определить динамический коэффициент вязкости воздуха, среднюю арифметическую скорость, среднюю длину свободного пробега и эффективный диаметр молекул воздуха.

***Приборы и принадлежности:*** измерительная установка, мензурка, секундомер, два стаканчика, термометр, барометр.

Возникновение молекулярно-кинетической теории газов во второй половине XIX века стало возможным благодаря открытию закона сохранения энергии и созданию основ термодинамики. Согласно этой теории все тела состоят из мельчайших частиц – атомов, молекул или ионов, – находящихся в непрерывном хаотическом движении, которое называется тепловым, и взаимодействующих между собой. При исследовании газов используется идеализированная модель – идеальный газ. Согласно этой модели:

- 1) собственный объем молекул газа пренебрежительно мал по сравнению с объемом сосуда, в котором находится газ;
- 2) между молекулами газа отсутствуют силы взаимодействия;
- 3) столкновения молекул газа между собой и со стенками сосуда абсолютно упругие;
- 4) между последовательными столкновениями молекулы движутся равномерно.

Модель идеального газа можно использовать при изучении реальных газов, так как они в условиях, близких к нормальным, а также при низких давлениях и высоких температурах близки по своим свойствам к идеальному газу.

## 1.1. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории (МКТ) газов

*Основное уравнение МКТ – есть уравнение, устанавливающее связь между давлением идеального газа на стенки сосуда и средней величиной кинетической энергии поступательного движения молекул.*

Давление газа в сосуде возникает как результат столкновений молекул газа со стенками сосуда. Пусть в сосуде с единичным объемом в форме куба хаотически движется  $n$  молекул со скоростями  $v_1, v_2, \dots, v_n$ . Введем среднюю квадратичную скорость поступательного движения молекул газа:

$$\langle v_{\text{КВ}} \rangle = \sqrt{\frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n v_i^2}.$$

Средняя квадратичная скорость характеризует всю совокупность молекул и не имеет смысла применительно к одной молекуле, тогда в одну из граней куба будет ударяться  $1/6$  всех молекул. Это правомерно, так как движение молекул по всем направлениям равновероятно. За время  $\Delta t$  до элемента  $\Delta S$  этой грани долетят все движущиеся по направлению к ней молекулы, заключенные в объеме цилиндра с основанием  $\Delta S$  и высотой  $\langle v_{\text{КВ}} \rangle \Delta t$ . Число этих молекул равно

$$\Delta n = \frac{n}{6} \Delta S \langle v_{\text{КВ}} \rangle \Delta t.$$

Изменение импульса молекул при упругом ударе о поверхность  $\Delta S$  грани по второму закону Ньютона

$$\Delta p = \Delta F \Delta t = 2m_0 \langle v_{\text{КВ}} \rangle \Delta n = \frac{n}{3} m_0 \langle v_{\text{КВ}} \rangle^2 \Delta S \Delta t,$$

приводит к появлению силы  $\Delta F$

$$\Delta F = \frac{n}{3} m_0 \langle v_{\text{KB}} \rangle^2 \Delta S,$$

где  $m_0$  – масса одной молекулы газа.

Так как давление газа

$$P = \frac{\Delta F}{\Delta S},$$

то

$$P = \frac{1}{3} n m_0 \langle v_{\text{KB}} \rangle^2.$$

Таким образом, *основное уравнение молекулярно-кинетической теории* имеет вид

$$P = \frac{1}{3} n m_0 \langle v_{\text{KB}} \rangle^2.$$

где  $n = \frac{N}{V}$  – концентрация молекул.

Или

$$PV = \frac{1}{3} N m_0 \langle v_{\text{KB}} \rangle^2.$$

Так как  $N m_0 = m$  – масса газа, то

$$PV = \frac{2}{3} \frac{m \langle v_{\text{KB}} \rangle^2}{2} = \frac{2}{3} E.$$

где  $E$  – суммарная кинетическая энергия поступательного движения всех молекул газа.

Для одного моля  $m = M$  основное уравнение МКТ будет иметь вид

$$PV_m = \frac{1}{3} M \langle v_{\text{кв}} \rangle^2, \quad (1.1)$$

где  $V_m$  – объем 1 моля газа (молярный объем);

$M$  – молярная масса.

Согласно уравнению Менделеева–Клапейрона для одного моля:

$$PV_m = RT,$$

т. е. с учетом (1.1)

$$RT = \frac{1}{3} M \langle v_{\text{кв}}^2 \rangle$$

или

$$\langle v_{\text{кв}} \rangle^2 = \frac{3RT}{M} = \frac{3RT}{m_0 N_A},$$

где  $N_A$  – число Авогадро.

Так как  $k = \frac{R}{N_A}$ , то

$$\langle v_{\text{кв}} \rangle = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}}, \quad (1.2)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана.

С учетом формулы (1.2) для средней квадратичной скорости средняя кинетическая энергия поступательного движения одной молекулы идеального газа

$$\langle \varepsilon_{\text{к}} \rangle = \frac{m_0 \langle v_{\text{кв}} \rangle^2}{2} = \frac{3}{2} kT. \quad (1.3)$$

Эта формула раскрывает молекулярно-кинетическое толкование абсолютной температуры. *Температура  $T$*  – это мера средней кинетической энергии поступательного движения молекул идеального газа.

В квантовой теории пропорциональность между средней энергией молекул и абсолютной температурой перестает соблюдаться.

## **1.2. Закон Больцмана о равномерном распределении энергии по степеням свободы**

Выражение (1.3) для средней кинетической энергии определяет энергию только для поступательного движения молекулы. Однако наряду с поступательным движением возможны также вращения молекулы и колебания атомов, входящих в состав молекулы. Оба эти вида движения связаны с некоторым запасом энергии, определить который позволяет установленное статистической физикой положение о равномерном распределении энергии по степеням свободы молекулы.

*Число степеней свободы* – это минимальное число независимых координат, полностью определяющих положение молекулы газа в пространстве. Например, одноатомные молекулы имеют три поступательные степени свободы, т. е. они могут двигаться в пространстве вдоль осей  $OX$ ,  $OY$ ,  $OZ$ . Вращательных степеней свободы они не имеют, т. е. их вращение вокруг собственной оси не изменяет их положение в пространстве. Одноатомная молекула имеет всего 3 степени свободы; двухатомная – пять: 3 поступательные и 2 вращательные; многоатомная молекула имеет 6 степеней свободы: 3 поступательные и 3 вращательные.

*Закон Больцмана* о равномерном распределении энергии можно сформулировать следующим образом:

*Для статистической системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия, на каждую поступательную*

и вращательную степени свободы приходится в среднем кинетическая энергия, равная  $\frac{kT}{2}$ , а каждую колебательную –  $kT$ .

Колебательная степень свободы «обладает» вдвое большей энергией потому, что на нее приходится не только кинетическая энергия (как в случае поступательного и вращательного движения), но и потенциальная, причем средние значения кинетической и потенциальной энергии одинаковы.

Таким образом, средняя энергия молекулы должна равняться

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{i}{2} kT,$$

где  $i$  – сумма числа поступательных, вращательных и удвоенного числа колебательных степеней свободы молекулы.

Молекулы идеального газа не взаимодействуют между собой. Поэтому внутренняя энергия идеального газа массой  $m$  определяется только средней кинетической энергией поступательного движения молекул:

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

Число степеней свободы молекулы зависит также от температуры. При низких температурах наблюдается только поступательное движение молекул. С повышением температуры наряду с поступательным движением наблюдается вращение, а затем и колебания молекул. При этом во вращательное, а затем и в колебательное движение вовлекаются не сразу все молекулы. Сначала вращение, например, начинает наблюдаться только у небольшой доли молекул. С повышением температуры эта доля растет. Аналогичный процесс имеет место и для колебательного движения молекул.

Образно говоря, запас энергии молекулярного газа в состоянии термодинамического равновесия (пройдут все химические



реакции, плотность выравнивается, давление во всех точках примет определенное значение, зависящее от объема и температуры) распределен по трем энергетическим «резервуарам», соответствующим поступательным, вращательным и колебательным степеням свободы. Эти резервуары сообщаются, и энергия свободно «переливается» из одного в другой. Обмен энергией между различными степенями свободы происходит при молекулярных столкновениях, при этом в среднем энергия каждого резервуара не меняется. Предположим теперь, что мы изменили (например, увеличили) запас энергии в одном из резервуаров, возникает система с неравновесным распределением энергии, которая обладает особыми оптическими характеристиками, уникальной реакционной способностью и т. д.

Например, тлеющий разряд в молекулярном газе при давлении в несколько миллиметров ртутного столба приводит к возникновению сильно неравновесного состояния. При разряде в газе непосредственно в поступательные степени свободы (тепло) преобразуется не более 1–5% подводимой электрической энергии, основная же часть расходуется на колебательное возбуждение молекул. Возникает активная среда – основа для создания газовых лазеров.

### **1.3. Закон Максвелла о распределении молекул идеального газа по скоростям**

Максвелл, используя статистический метод исследования, основанный на использовании теории вероятностей и модели идеального газа, показал, что в совокупном поведении большого числа молекул газа проявляются особые закономерности в распределении молекул газа по скоростям поступательного движения.

*Закон Максвелла формулируется следующим образом: в идеальном однокомпонентном газе, находящемся в состоянии термодинамического равновесия, относительное число молекул*

$\frac{dn(v)}{n}$ , скорости которых лежат в интервале от  $v$  до  $v + dv$ , определяется следующим выражением:

$$f(v) = \frac{dn(v)}{ndv} = 4\pi \left( \frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-m_0 v^2 / 2kT}.$$

На рис. 1.1 изображены кривые распределения молекул по скоростям при различных температурах  $T_1 < T_2 < T_3$ . Скорость, при которой функция  $f(v)$  максимальна, называется наиболее вероятной скоростью  $v_B$ .

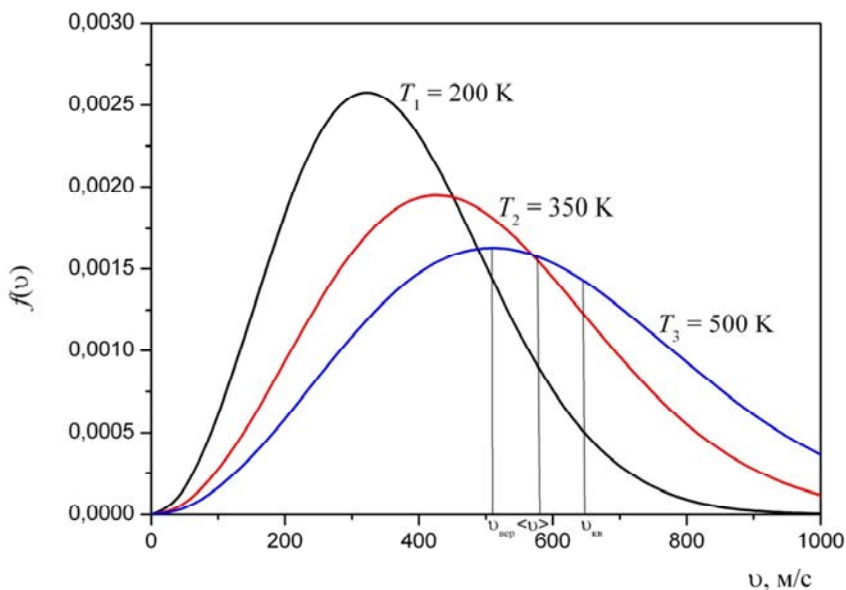


Рис. 1.1. Распределение молекул кислорода по скоростям при различных температурах

Из кривых видно, что с повышением температуры наиболее вероятная скорость молекул возрастает, а доля молекул, обла-

дающих этой скоростью, уменьшается. Площадь, ограниченная зависимостью  $f(v)$  и осью абсцисс, равна единице. Эта площадь характеризует доли молекул идеального газа из общего числа, имеющих при данной температуре все возможные значения скоростей от 0 до  $\infty$ . Для определения наиболее вероятной скорости возьмем производную от выражения  $f(v)$  по  $v$ , опустив постоянные множители и приравняв получившееся выражение к нулю, придем к уравнению:

$$\exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2kT}\right)\left(2 - \frac{m_0 v^2}{kT}\right)v = 0.$$

Удовлетворяющие этому уравнению значения  $v = 0$  и  $v = \infty$  соответствуют минимумам  $f(v)$ . Значение  $v$ , обращающее в нуль выражение, стоящее во вторых скобках, представляет собой искомую наиболее вероятную скорость

$$v_B = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}}.$$

Средняя арифметическая скорость  $\langle v \rangle$  поступательного движения молекул идеального газа вычисляется с помощью функции распределения  $f(v)$  следующим образом:

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v f(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}}.$$

#### 1.4. Число столкновений и средняя длина свободного пробега

Молекулы газа, находясь в тепловом движении, непрерывно сталкиваются друг с другом. Минимальное расстояние, на

которое сближаются при столкновении центры двух молекул, называется эффективным диаметром молекулы  $d_0$ . Величина  $\sigma = \pi d_0^2$  называется **эффективным сечением** молекулы, если же молекула радиуса  $r_1$  сталкивается с молекулой радиуса  $r_2$ , то эффективное сечение будет

$$\sigma = \sigma_{12} = \pi(r_1 + r_2)^2.$$

Под  $\sigma$  понимается площадь, в которую должен попасть центр частицы, чтобы она столкнулась с заданной молекулой. Эффективный диаметр молекул  $d_0$  и эффективное сечение  $\sigma$  зависят от энергии частиц, а следовательно, и от температуры. С повышением температуры  $d_0$  и  $\sigma$  молекул уменьшаются.

Чтобы подсчитать среднее число столкновений  $z$ , испытываемых одной молекулой в единицу времени, рассмотрим некоторую молекулу, движущуюся со средней скоростью теплового движения  $\langle v \rangle$ , и предположим, что все молекулы, кроме рассматриваемой, неподвижны. При каждом столкновении направление движения молекулы изменяется, но за 1 с она пройдет путь, равный средней скорости  $\langle v \rangle$ , а ее эффективное сечение, как видно из рис. 1.2, опишет ломанный цилиндр, объем которого равен  $\pi d_0^2 \langle v \rangle$ . (Спрямяя цилиндр, мы делаем столь малую ошибку в определении его объема, что ею можно пренебречь, поскольку длина каждого прямолинейного отрезка много больше его диаметра).

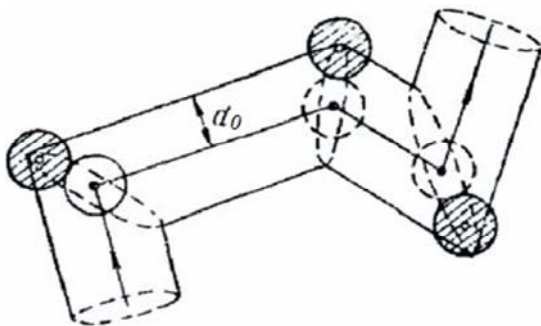


Рис. 1.2. Вид эффективного сечения молекулы при столкновении

объем которого равен  $\pi d_0^2 \langle v \rangle$ . (Спрямяя цилиндр, мы делаем столь малую ошибку в определении его объема, что ею можно пренебречь, поскольку длина каждого прямолинейного отрезка много больше его диаметра).

Число столкновений  $z$  будет равно числу молекул в этом объеме, т. е.

$$z = \pi_0 d^2 \langle v \rangle n,$$

где  $n$  – число молекул в единице объема газа.

Но движется не только рассматриваемая молекула, а и все остальные. Вследствие этого, как показал Максвелл, число столкновений данной молекулы с другими возрастает в  $\sqrt{2}$  раз и будет равно

$$\langle z \rangle = \sqrt{2} \pi d_0^2 n \langle v \rangle.$$

*Расстояние, пройденное молекулой между двумя последовательными столкновениями, называется длиной свободного пробега.* Вследствие хаотичности молекулярного движения, величины последовательных длин свободных пробегов  $\lambda_i$  постоянно меняются. Однако среднее значение длины свободного пробега  $\langle \lambda \rangle$  при данных условиях остается неизменным.

Среднюю длину свободного пробега можно определить, разделив средний путь, проходимый молекулой за единицу времени, равный  $\langle v \rangle$ , на среднее число ее столкновений  $\langle z \rangle$  за это время

$$\langle \lambda \rangle = \frac{\langle v \rangle}{\langle z \rangle} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d_0^2 n}.$$

Из основного уравнения молекулярно-кинетической теории идеального газа следует, что

$$n = P/kT,$$

где  $P$  – давление газа;  
 $T$  – абсолютная температура;  
 $k$  – постоянная Больцмана, поэтому

$$\langle \lambda \rangle = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d_0^2 P}. \quad (1.4)$$

Из (1.4) следует, что  $\langle \lambda \rangle \sim \frac{T}{P}$ , а при постоянной температуре

$$\langle \lambda \rangle \sim \frac{1}{P}.$$

В табл. 1.1 приведены значения средней длины свободного пробега молекул воздуха при 0 °С и различных давлениях.

Таблица 1.1

$P$ , мм рт. ст.	760	1	$10^{-2}$	$10^{-4}$	$10^{-6}$
$\langle \lambda \rangle$ , м	$6,5 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-3}$	0,5	50

Данные, приведенные в табл. 1.1, показывают, что уменьшение давления приводит к росту средней длины свободного пробега.

### 1.5. Вязкость (внутреннее трение) газов

*Вязкостью* (внутренним трением) называется свойство текучих тел (газов, жидкостей) оказывать сопротивление перемещению одной их части относительно другой. Для выяснения вопроса о происхождении силы внутреннего трения рассмотрим газ, текущий в направлении, представленном на рис. 1.3.

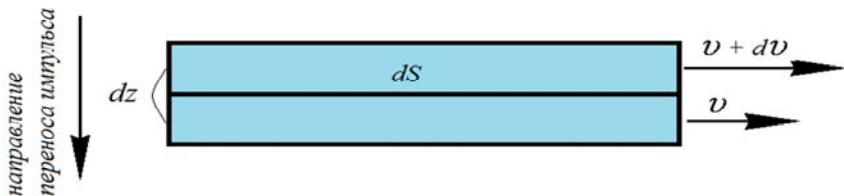


Рис. 1.3. Схематическое изображение слоев газа, движущихся с разными скоростями

Пусть слой газа, находящиеся на расстоянии  $dz$ , движутся со скоростями  $v$  и  $v + dv$ . Отношение  $dv/dz$ , показывающее, как быстро изменяется скорость течения газа (т. е. скорость упорядоченного движения его молекул) в направлении, перпендикулярном скорости  $\vec{v}$ , называется градиентом скорости. Каждая молекула при течении газа участвует в двух движениях: хаотическом тепловом, средняя скорость которого равна  $\langle v \rangle$ , и направленном движении со скоростью  $v$ . Вследствие беспорядочного теплового движения молекулы переходят из одного слоя в другой слой и обратно. Попав в другой слой, молекула сталкивается с молекулами этого слоя, в результате чего она либо отдает избыток своего импульса другим молекулам (если она прилетела из слоя, движущегося с большей скоростью), либо увеличивает свой импульс за счет других молекул (если она прилетела из слоя, движущегося с меньшей скоростью). В итоге импульс более быстро движущегося слоя убывает, а более медленно движущегося – возрастает. Согласно второму закону Ньютона, ежесекундное изменение импульса в системе равно приложенной к ней внешней силе.

Таким образом, перенос импульса от одного слоя к другому проявляется как сила трения, действующая на данный слой со стороны соседних слоев. При течении слоев газа с различными скоростями вследствие внутреннего трения более быстрый слой ускоряет соседний с ним более медленный слой, и наоборот, более медленный задерживает более быстрый. Значит,

сила внутреннего трения  $F$  направлена в одном из смежных слоев по направлению движения газа, в другом – против движения. Работа же внешней силы, уравнивающей вязкое сопротивление и поддерживающей стационарное течение, полностью переходит во внутреннюю энергию газа.

Сила внутреннего трения  $F$  пропорциональна площади  $dS$  взаимодействующих слоев и градиенту скорости (от площади зависит число молекул, ежесекундно переходящих из слоя в слой, а от градиента скорости зависит изменение импульса).

Таким образом, сила внутреннего трения

$$F = \eta \left| \frac{dv}{dz} \right| dS. \quad (1.5)$$

Коэффициент пропорциональности  $\eta$  называется *коэффициентом внутреннего трения* или динамическим коэффициентом вязкости.

Из формулы (1.5)

$$\eta = \frac{F}{\frac{dv}{dz} dS},$$

т. е. динамический коэффициент вязкости численно равен силе внутреннего трения, действующей на единицу площади раздела параллельно движущихся слоев газа при единичном градиенте скорости.

В системе СИ

$$[\eta] = 1 \frac{\text{Н}}{\text{м}^2 / \text{с}} = 1 \text{ Па} \cdot \text{с}.$$

Единица измерения коэффициента внутреннего трения или коэффициента вязкости в СИ называется *паскаль-секундой*.



Кинетическая теория дает возможность выяснить связь между коэффициентом вязкости и микрохарактеристиками теплового движения молекул: средней длиной свободного пробега, средней скоростью молекул.

Рассмотрим площадку  $dS$ , перпендикулярную к направлению переноса импульса (см. рис. 1.3), и подсчитаем импульс, переносимый через нее за время  $dt$ . Вследствие полной хаотичности теплового движения молекул можно считать, что вдоль каждой из координатных осей движется одна треть от общего количества молекул, причем половина их движется в положительном направлении координатной оси, а половина – в противоположном. Таким образом,  $1/6$  всех молекул будет двигаться сверху вниз,  $1/6$  – снизу вверх. Только молекулы этих двух потоков и участвуют в передаче импульса. Молекулы остальных четырех потоков движутся параллельно плоскости  $dS$  и в передаче импульса не участвуют. Через площадку  $dS$  могут пролетать молекулы, находящиеся от нее на расстоянии, не превышающем длины свободного пробега  $\langle \lambda \rangle$ . Двигаясь сверху вниз, молекулы переносят через площадку  $dS$  за время  $dt$  импульс

$$dp_1 = \frac{1}{6} n \langle v \rangle m_0 \left( v + \frac{dv}{dz} \langle \lambda \rangle \right) dS dt,$$

где  $\frac{1}{6} n \langle v \rangle$  – количество молекул, переходящих через площадку единичной площади в единицу времени;

$m_0$  – масса одной молекулы;

$n$  – число молекул в единице объема.

В противоположном направлении переносится импульс

$$dp_2 = \frac{1}{6} n \langle v \rangle m_0 \left( v - \frac{dv}{dz} \langle \lambda \rangle \right) dS dt.$$

Следовательно, за время  $dt$  импульс нижнего слоя получает приращение

$$dp = dp_1 - dp_2 = \frac{1}{3} n \langle v \rangle m_0 \langle \lambda \rangle \frac{dv}{dz} dS dt.$$

Импульс верхнего слоя получает при этом приращение  $dp' = -dp$ .

Таким образом, тепловое движение молекул приводит к тому, что по поверхности соприкосновения слоев  $dS$  на нижний слой действует сила

$$F = \frac{dp}{dt} = \frac{1}{3} n \langle v \rangle m_0 \langle \lambda \rangle \frac{dv}{dz} dS, \quad (1.6)$$

а на верхний слой – сила  $F' = -F$ .

Сравнивая выражение (1.6) с формулой (1.5), видим, что

$$\eta = \frac{1}{3} n \langle v \rangle m_0 \langle \lambda \rangle.$$

Так как плотность газа  $\rho = nm_0$ , то

$$\eta = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle \lambda \rangle \rho. \quad (1.7)$$

Средняя арифметическая скорость молекул  $\langle v \rangle$  вычисляется по формуле

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}, \quad (1.8)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная;

$M$  – молярная масса;

$T$  – термодинамическая температура.

Учитывая (1.4, 1.5), (1.8), а также то, что плотность газа

$$\rho = \frac{PM}{RT}, \quad (1.9)$$

где  $P$  – давление, получаем:

$$\eta \sim \frac{\sqrt{\mu}}{d^2} \sqrt{T}.$$

Таким образом, если  $\langle \lambda \rangle$  мала по сравнению с размерами зазора, по которому течет газ (см. табл. 1.1), динамический коэффициент вязкости  $\eta$  не зависит от давления и возрастает при увеличении температуры.

Этот результат можно понять, если учесть, что при фиксированной скорости и плотности молекул с увеличением длины свободного пробега растет число носителей, пересекающих в единицу времени выделенную поверхность между слоями. Таким образом, изменение числа молекул, пересекающих границу слоев, при изменении плотности (давления) в точности компенсируется изменением расстояния, которое пробегает молекула между столкновениями, так как длина свободного пробега, согласно (1.4) и (1.9), обратно пропорциональна плотности.

А всегда ли вязкость не зависит от плотности газа? Если плотность газа стремится к нулю (вакуум), то в этих условиях средняя длина свободного пробега молекул оказывается сравнимой с размерами капилляра, по которому течет газ. Механизм столкновений, формирующий максвелловское распределение (парные столкновения хаотически движущихся молекул газа), оказывается малоэффективным, поскольку молекула имеет хорошие шансы пролететь от стенки до стенки не испытывая столкновений. В этих условиях распределение скоростей не подчиняется максвелловскому закону, а сам коэффициент вязкости теряет свой смысл и уже не характеризует внутреннее трение в газах. Таким образом, в этом случае коэффициент

вязкости является макроскопическим проявлением поступательной неравновесности в газах.

### 1.6. Принципиальная схема установки и обоснование метода измерений

Внутренне трение является причиной того, что для течения газа через узкую трубку необходима некоторая разность давлений  $\Delta P$  на ее концах. Зависимость между объемом  $V$  газа, протекающего за время  $t$  через поперечное сечение трубки, и разностью давлений на ее концах устанавливается формулой Пуазейля (приводится без вывода)

$$V = \frac{\pi r^4 \Delta P t}{8 \eta l}, \quad (1.10)$$

где  $l$  – длина трубки;

$r$  – радиус трубки,

Из (1.10) следует, что

$$\eta = \frac{\pi r^4 \Delta P t}{8 l V}. \quad (1.11)$$

Установка для определения коэффициента вязкости газа состоит из капилляра  $K$ , соединенного с манометром  $M$  и делительной воронкой  $B$  с краном  $A$  (рис. 1.4). При открытом кране из воронки будет вытекать вода, вследствие чего давление воздуха над поверхностью воды в воронке будет уменьшаться, и на концах капилляра  $K$  возникает разность давлений  $\Delta P$ , которую легко рассчитать, определив разность уровней  $h$  жидкости в манометре

$$\Delta P = \rho g h,$$

где  $\rho$  – плотность жидкости в манометре;

$g$  – ускорение свободного падения.

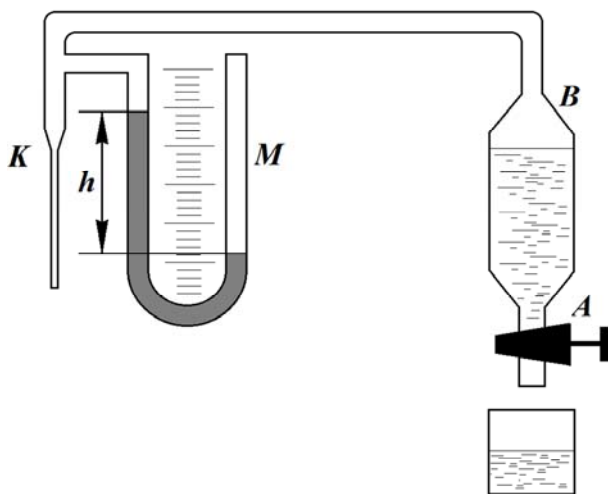


Рис. 1.4. Схема установки по определению коэффициента вязкости газа

Вследствие установившейся на концах капилляра разности давлений через капилляр будет течь воздух. Объем протекшего за время  $t$  через капилляр воздуха равен объему  $V$  вытекшей за это же время воды, который легко измерить при помощи мензурки.

#### *Задание 1*

Определите коэффициент вязкости воздуха  $\eta$  по формуле (1.11) и оцените погрешность.

#### *Задание 2*

Вычислите среднюю арифметическую скорость теплового движения молекул газа по формуле (1.8).

#### *Задание 3*

Зная коэффициент вязкости и среднюю арифметическую скорость, вычислите, используя формулу (1.7), среднюю длину свободного пробега  $\langle \lambda \rangle$ ; по формуле (1.4) вычислите эффективный диаметр молекулы.

## *Контрольные вопросы*

1. Получите основное уравнение МКТ и выражение для средней кинетической энергии поступательного движения молекулы идеального газа. Физический смысл абсолютной температуры.
2. Сформулируйте закон Больцмана о равномерном распределении энергии по степеням свободы молекулы.
3. Сформулируйте закон Максвелла о распределении молекул по скоростям. Получите выражение, определяющее наиболее вероятную скорость молекулы.
4. Выведите формулу средней длины свободного пробега. От чего она зависит?
5. Поясните механизм возникновения внутреннего трения в газах.
6. Запишите формулу силы внутреннего трения между соприкасающимися слоями газа.
7. Коэффициент вязкости, его физический смысл и единица измерения.
8. Выведите выражение для коэффициента вязкости газов, исходя из молекулярно-кинетической теории.
9. От каких параметров зависит коэффициент вязкости газа?
10. Запишите выражение для средней арифметической скорости молекул газа. От чего она зависит?
11. Запишите формулу Пуазейля. Зависимость между какими величинами она выражает?
12. Поясните метод определения коэффициента вязкости воздуха, используемый в данной работе.

## 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИРАЩЕНИЯ ЭНТРОПИИ ПРИ НАГРЕВАНИИ И ПЛАВЛЕНИИ ОЛОВА

**Цель работы:** ознакомление с основными термодинамическими понятиями, определение приращения энтропии при нагревании и плавлении олова.

**Оборудование:** печь для плавления олова, термопара, милливольтметр, сосуд с жидкостью комнатной температуры.

### 2.1. Краткая история развития термодинамики

*Термодинамика* - наука о наиболее общих тепловых свойствах макроскопических тел. Термодинамический подход не требует привлечения упрощенных моделей рассматриваемых явлений, поэтому выводы термодинамики имеют универсальный характер.

Зарождение термодинамики как науки связано с именем Г. Галилея, который в 1597 г. ввел понятие температуры как меры градации наших ощущений тепла и холода и сконструировал первый термометр позволяющий количественно сравнивать степень нагретости различных тел. К. Ренальдини предложил градуировать термометр по реперным точкам. Г. Д. Фаренгейт (1714), Р. Реомюр (1730) и А. Цельсий (1742) создали температурные шкалы в соответствии с этим принципом.

В 1824 г. С. Карно опубликовал работу, посвященную исследованию принципов работы тепловых двигателей. Б. Клапейрон ввел графическое представление термодинамических процессов и развил метод бесконечно малых циклов (1834), Г. Хельмгольц отметил универсальный характер закона сохранения энергии (1847). Основателем механической теории теплоты был Клаузиус, начавший в 1850 году исследования принципа эквивалентности теплоты и работы, а также закона сохранения энергии. Клаузиус придал первому началу термодинамики точную математическую форму и переформулировал второе начало термодинамики. Впоследствии Р. Клаузиус

и У. Томсон (Кельвин) систематически развили теоретический аппарат термодинамики, в основу которого положены первое и второе начала термодинамики. Развитие второго начала привело Клаузиуса к определению энтропии (1854) и формулировке закона возрастания энтропии (1865). Статистическая интерпретация энтропии была дана Л. Больцманом (1872).

## 2.2. Основные понятия термодинамики

Термодинамика изучает макроскопические системы, т. е. системы, состоящие из большого числа частиц, причем исследует наиболее общие свойства таких систем, для описания которых не требуется привлечения микроскопических (относящихся к отдельным молекулам) характеристик системы. Термодинамический подход оказывается тем точнее, чем больше частиц в системе. Часто бывает возможным упростить изучение термодинамической системы, считая ее изолированной от какого либо внешнего воздействия. Такую систему называют *замкнутой*. Замкнутая система по истечении достаточно большого промежутка времени всегда приходит в равновесное состояние.

*Равновесным называется состояние макроскопической системы, в котором отсутствуют потоки (массы, заряда, энергии, импульса и т. п.) между ее подсистемами.* Равновесное состояние макроскопической системы однозначно определяется несколькими термодинамическими параметрами. В качестве термодинамических параметров используются такие физические величины как температура, объем, плотность, давление, намагниченность, электрическая поляризация и другие. Различают экстенсивные параметры, пропорциональные объему (или массе) системы (внутренняя энергия  $U$ , энтропия  $S$ ) и интенсивные параметры, не зависящие от массы системы (температура  $T$ , давление  $P$ , концентрация  $n$ ). В состоянии термодинамического равновесия параметры системы не зависят от времени и пространственных координат. Термодинамическое состояние определяется заданием совокупности незави-



симых термодинамических параметров. Переход системы из одного термодинамического состояния в другое называется термодинамическим процессом. Различают обратимые и необратимые процессы. *Обратимым называется термодинамический процесс, который может проходить как в прямом, так и в обратном направлении, проходя через одинаковые промежуточные состояния, причем система возвращается в исходное состояние без затрат энергии, и в окружающей среде не остается макроскопических изменений.* В противном случае процесс является необратимым. В качестве примера обратимого процесса можно привести бесконечно медленное сжатие и расширение газа под поршнем в закрытом сосуде. Необратимым является расширение газа из закрытого сосуда в вакуум.

Однако не все параметры, характеризующие термодинамическое состояние, являются независимыми. Для количественного описания термодинамических процессов используется уравнение состояния, которое выражает зависимые параметры через независимые; например, давление является функцией температуры и объема  $P = f(V, T)$ . Объем является внешним термодинамическим параметром, так как определяется положением внешних тел (стенки сосуда, положение поршня). Температура зависит только от внутреннего состояния системы и называется внутренним параметром.

### 2.3. Термодинамическая температура

Мы ощущаем холод или тепло в зависимости от того, отдаем или получаем энергию от окружающей среды. Если средняя энергия молекул тела больше чем средняя энергия молекул окружающей среды, то оно охлаждается, в противном случае – нагревается. Количественной характеристикой степени нагретости тел является их температура. В термодинамике абсолютная температура  $T$  определяется как величина пропорциональная кинетической энергии, приходящейся на одну степень свободы молекулы:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{i}{2} kT,$$

где  $i$  – число степеней свободы молекулы (число независимых координат, однозначно определяющих положение молекулы в пространстве);

$k$  – постоянная Больцмана.

Измеряется абсолютная температура в градусах Кельвина.

Другими словами, температура непосредственно связана со средней квадратичной скоростью движения молекул:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{m_0 \langle v_{\text{кв}} \rangle^2}{2}.$$

Следовательно

$$T = \frac{m_0 \langle v_{\text{кв}} \rangle^2}{ik}.$$

Из данного определения следует, что с точки зрения классической физики при температуре равной  $0^\circ \text{K}$  прекращается всякое движение молекул.

Для построения температурной шкалы используются две хорошо воспроизводимые температуры, промежуток между которыми разбивается на некоторое количество градусов. Например, шкала Цельсия использует температуры замерзания ( $0^\circ \text{C}$ ) и кипения ( $100^\circ \text{C}$ ) воды, промежуток между которыми разделен на  $100^\circ$ . Удобство выбора данных температур связано с тем, что при переходе вещества из одного агрегатного состояния в другое его температура остается неизменной, пока не завершен процесс перехода. Абсолютная термодинамическая шкала Кельвина также принимает разность температур замерзания и кипения воды равной  $100^\circ$ , однако в качестве нуля определяет температуру, при которой прекращается движе-

ние молекул. Установить связь между шкалами Цельсия и Кельвина позволяет изучение законов работы тепловых машин.

## 2.4. Тепловые машины

*Тепловой машиной* (рис. 2.1) называется устройство, состоящее из нагревателя с температурой  $T_1$ , передающего некоторое количество теплоты рабочему телу, которое, циклически изменяя свое термодинамическое состояние, совершает работу и в свою очередь отдает часть полученной от нагревателя теплоты холодильнику с температурой  $T_2 < T_1$ . В качестве рабочего тела в теории тепловых машин как правило рассматривается идеальный газ.

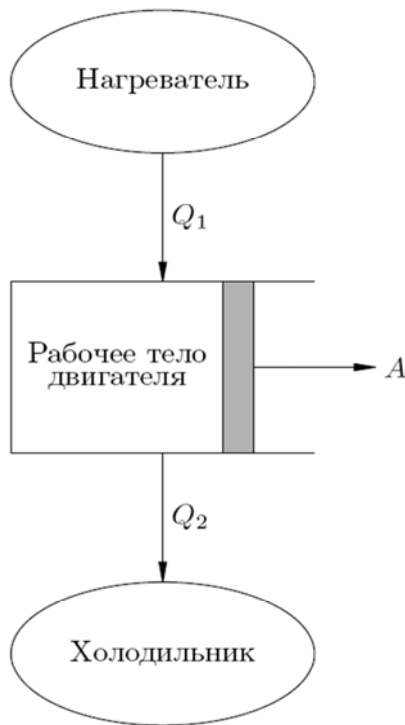


Рис. 2.1. Тепловой двигатель

Сегодня наиболее распространенными тепловыми машинами являются двигатели внутреннего сгорания, использующиеся в автомобилях.

Циклом называется равновесный процесс, при совершении которого система после ряда изменений возвращается в исходное состояние. На рис. 2.2 представлена диаграмма циклического процесса в координатах  $(P, V)$ .

На участке  $(1-a-2)$  газ расширяется и совершает положительную работу, равную площади под кривой  $(1-a-2)$ . На участке  $(2-b-1)$  газ совершает отрицательную работу, т. е. работа по сжатию газа совершается внешними силами. Она равна площади под кривой  $(2-b-1)$ . Таким образом, после выполнения цикла газ совершает работу  $A = A_{1a3} - A_{2b1}$  равную площади внутри контура  $(1-a-2-b-1)$ .

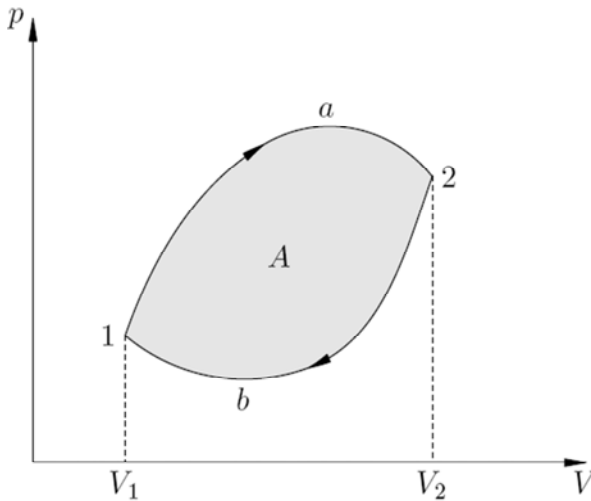


Рис. 2.2. Цикл теплового двигателя

Для исследования циклических процессов применяют *первое начало термодинамики*, которое является законом сохранения энергии для термодинамических систем и гласит, что *переданная термодинамической системе теплота  $Q$  идет на*

увеличение ее внутренней энергии  $\Delta U$  и совершение системой работы  $A$  над внешними телами:

$$Q = \Delta U + A,$$

или в дифференциальной форме

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

где  $\delta Q$  – элементарное количество теплоты, переданное системе;  
 $dU$  – бесконечно малое изменение внутренней энергии системы;

$\delta A$  – элементарная работа, совершаемая системой над внешними телами.

Поскольку после завершения цикла газ возвращается в исходное состояние, то все его термодинамические параметры принимают первоначальные значения и его внутренняя энергия, определяемая как сумма кинетических энергий всех молекул, не изменяется. Таким образом, согласно первому началу термодинамики, можно сделать вывод, что при совершении циклического процесса работа совершается за счет полученной теплоты. Тогда полная работа, совершаемая за цикл, будет равна

$$A = Q_1 - Q_2 \quad (Q_1 > Q_2),$$

где  $Q_1$  – теплота, переданная газу в процессе (1-а-2);

$Q_2$  – теплота, отданная газом в процессе (2-б-1).

Обозначение бесконечно малого изменения величины  $\delta$  в отличие от обозначения дифференциала  $d$  означает, что изменение физической величины при возвращении системы в исходное состояние может быть отличным от нуля.

Французский инженер Сади Карно доказал, что максимальным коэффициентом полезного действия обладает тепловая машина (термодинамическая схема приведена на рис. 2.3), ра-

ботающая по циклу, состоящему из двух изотерм (1-2 и 3-4) и двух адиабат (2-3 и 4-1).

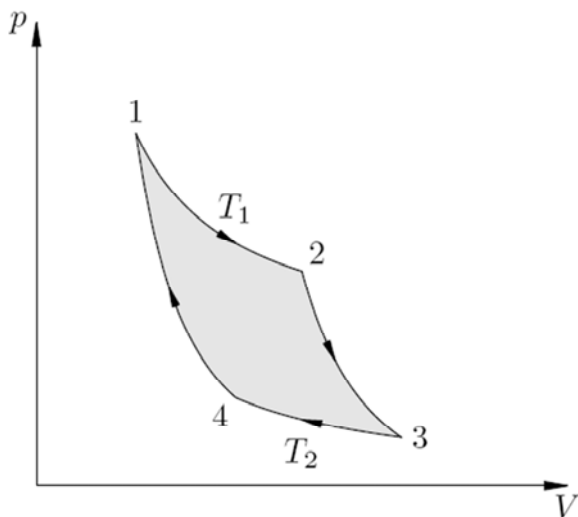


Рис. 2.3. Цикл Карно

Коэффициент полезного действия (КПД) тепловой машины определяется как отношение совершенной ей за цикл работы к полученной за этот цикл теплоте от нагревателя:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}. \quad (2.1)$$

Покажем, что КПД машины Карно, использующей в качестве рабочего тела идеальный газ, равен

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}, \quad (2.2)$$

где  $T_1$  и  $T_2$  – температуры нагревателя и холодильника соответственно.

Для доказательства соотношения (2.1) воспользуемся первым началом термодинамики. Поскольку при адиабатических процессах по определению не происходит теплообмена термодинамической системы с окружающей средой, то рабочее тело тепловой машины получает теплоту  $Q_1$  от нагревателя только в изотермическом процессе (1-2) и отдает теплоту  $Q_2$  холодильнику во время изотермического процесса (3-4).

Поскольку при изотермических процессах внутренняя энергия идеального газа, зависящая только от температуры, не изменяется, то, согласно первому началу термодинамики, полученная от нагревателя теплота идет на совершение работы по изотермическому расширению, а при передаче теплоты холодильнику совершается работа над идеальным газом и он испытывает изотермическое сжатие.

Формулу работы для изотермического процесса нетрудно получить, воспользовавшись определением работы идеального газа:

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV. \quad (2.3)$$

Выразив давление  $p$  из уравнения Менделеева-Клапейрона

$$pV = \frac{m}{M} RT \quad (2.4)$$

и подставив его в уравнение (2.3) с учетом того, что масса  $m$ , молярная масса  $M$  и температура  $T$  в изотермическом процессе не изменяются, получим

$$A_{12} = \frac{m}{M} RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}. \quad (2.5)$$

Проинтегрировав (2.5), окончательно получаем выражение для работы в изотермическом процессе

$$A_{12} = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Таким образом, для процессов (1-2) и (3-4) имеем

$$Q_1 = A_{12} = \frac{m}{M} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (2.6)$$

$$Q_2 = A_{34} = \frac{m}{M} RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}. \quad (2.7)$$

Используя уравнение Пуассона для адиабатического процесса

$$pV^\gamma = \text{const},$$

где  $\gamma$  - показатель адиабаты, равный отношению молярных теплоемкостей при постоянном давлении и объеме, для процесса (2-3) можем записать:

$$p_2 V_2^\gamma = p_3 V_3^\gamma. \quad (2.8)$$

Выразим  $p_2$  и  $p_3$  из уравнения Менделеева–Клапейрона (2.4) и подставим в (2.8). Получим для процесса (2-3)

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}. \quad (2.9)$$

Проведя аналогичные рассуждения для процесса (4-1), получим

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}. \quad (2.10)$$



Разделив (2.9) на (2.10) имеем

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}. \quad (2.11)$$

Таким образом, подставив выражения (2.6) и (2.7) в формулу КПД тепловой машины (2.1) с учетом равенства (2.11) получаем КПД тепловой машины Карно (2.2).

Из формул (2.1) и (2.2) следует, что для тепловой машины Карно выполняется соотношение

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

Данное соотношение позволяет определить связь абсолютной термодинамической шкалы температур Кельвина с температурной шкалой Цельсия. Для этого в качестве температур нагревателя и холодильника выбираются температуры кипения и замерзания воды. Отношение этих температур

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{Q_1}{Q_2} = \text{const}$$

определяется из опытов с тепловой машиной Карно, а разность  $T_1 - T_2$  по определению шкал Цельсия и Кельвина равна  $100^\circ$ . Решая систему уравнений

$$\begin{cases} \frac{T_1}{T_2} = \text{const}; \\ T_1 - T_2 = 100, \end{cases}$$

находят, что  $T_1 = 373,15$  К, а  $T_2 = 273,15$  К. Таким образом, температурные шкалы Цельсия и Кельвина связаны следующим соотношением

$$T, \text{ К} = t, \text{ }^\circ\text{C} + 273,15. \quad (2.12)$$

Соотношение (2.12) позволяет сделать вывод, что никакое физическое тело нельзя охладить ниже  $273,15\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

## 2.5. Второе начало термодинамики

Первое начало термодинамики постулирует сохранение энергии при протекании термодинамических процессов, однако не позволяет определить направление, в котором происходят эти процессы. Например, оно не запрещает передачу энергии от более холодного более горячему телу при контакте. *Второе начало термодинамики* наоборот позволяет судить о направлении процессов, которые могут происходить в действительности, а также совместно с первым началом позволяет установить точные количественные соотношения между различными макроскопическими параметрами тел в состоянии термодинамического равновесия.

Основоположителем второго начала термодинамики считается Сади Карно, тепловую машину которого мы рассмотрели выше. Еще в 1824 г. он опубликовал работу «О движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу», где исследовал условия превращения теплоты в работу. Единственным его заблуждением было то, что он считал, что теплота не может возникать из одних видов энергии и переходить в другие, а переносится теплотородом. Позднее он понял свою ошибку, но первым второе начало термодинамики сформулировали немецкий физик Рудольф Клаузиус и шотландский физик Вильям Томсон (лорд Кельвин). Они дали две основные формулировки второго начала термодинамики. Томсон исследовал возможность построения периодически действующей тепловой машины без холодильника. Такая машина могла бы превращать в работу всю получаемую теплоту (работать с КПД = 1), т. е. практически бесконечно работать за счет энергии окружающей среды. Поэтому она получила название вечного двигателя второго рода (в отличие от вечного двига-

теля первого рода, который должен производить работу вообще из ничего).

Невозможность создания вечного двигателя первого рода была понята уже давно и следовала из закона сохранения энергии. Факт невозможности создания вечного двигателя второго рода является одним из постулатов второго начала термодинамики. Он был установлен опытным путем, так как не удалось предложить ни одного циклического процесса, который был бы возможен только при теплообмене с нагревателем.

В формулировке Томсона этот постулат звучит следующим образом (предложен в 1851 г.): *«невозможен круговой процесс, единственным результатом которого было бы производство работы за счет охлаждения теплового резервуара».*

Клаузиус в 1850 г. дал существенно отличающуюся формулировку второго начала термодинамики: *«теплота не может самопроизвольно переходить от тела менее нагретого к телу более нагретому».*

Ключевым словом в данной формулировке является слово «самопроизвольно», так как машина, работающая по циклу (1-b-2-a-1) (рис. 2.2) будет отбирать тепло у менее нагретого тела за счет дополнительной энергии извне (этот процесс реализован в частности в бытовых холодильниках). Суть формулировки Клаузиуса состоит в том, что невозможно каким бы то ни было способом забрать теплоту от тела менее нагретого, целиком передать ее телу более нагретому и притом так, чтобы в природе больше не произошло никаких изменений.

## 2.6. Неравенство Клаузиуса. Энтропия

Исследуя работу тепловой машины Карно, Клаузиус показал, что для необратимых тепловых процессов выполняется соотношение

$$\oint \frac{\delta Q}{T} > 0,$$

а для обратимых

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

где знак  $\oint$  означает суммирование (интегрирование) по величине  $\frac{\delta Q}{T}$  за цикл работы тепловой машины.

Термодинамическая величина, интеграл которой по замкнутому циклу равен нулю, зависит только от набора параметров, определяющих состояние термодинамической системы, и не зависит от способа, которым система была приведена в это состояние. Одной из таких физических величин является внутренняя энергия. Отношение  $\frac{\delta Q}{T}$  также является дифференциалом некоторой функции состояния  $S$  термодинамической системы

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (2.13)$$

Эта функция получила название *энтропии*. Выражение (2.13) определяет энтропию с точностью до некоторой константы. Таким образом, важную роль играет не само значение энтропии, а ее изменение при переходе из одного состояния в другое:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad (2.14)$$

Выражение (2.14) является *термодинамическим определением* энтропии.

По характеру изменения энтропии судят о направлении термодинамического процесса. Если энтропия увеличивается,

то система переходит в более вероятное состояние. Этот вывод следует из статистической формулы Больцмана

$$S = k \ln W,$$

где  $W$  – термодинамическая вероятность состояния системы, равная числу всевозможных наборов координат и скоростей составляющих ее молекул, при которых реализуется данное термодинамическое макросостояние.

Проиллюстрируем формулу Больцмана простым примером. Рассмотрим систему, состоящую всего из двух неотличимых молекул, находящихся в некотором объеме. Мысленно разделим этот объем на две части, и, пронумеровав молекулы, найдем число способов, которым можно разместить их в этих двух частях (рис. 2.4).

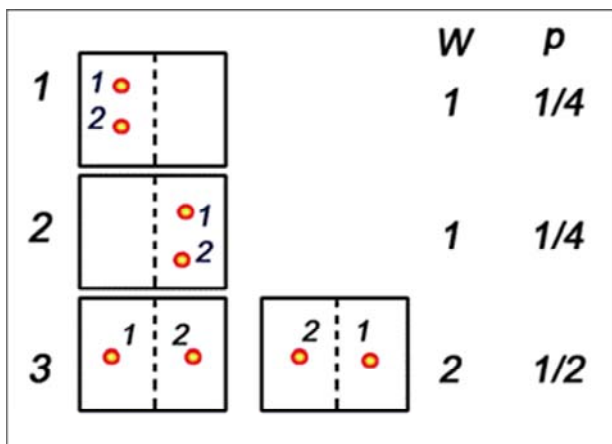


Рис. 2.4. Иллюстрация понятия термодинамической вероятности

Как видно из рис. 2.4, всего таких способов будет четыре, но два нижних неотличимы, так как молекулы 1 и 2 совершенно одинаковы, и соответствуют одному и тому же макроскопическому состоянию системы. Таким образом, мы имеем три различных макроскопических состояния системы, номера

которых обозначены слева на рисунке. Два верхних макросостояния реализуются только одним способом, а третье, нижнее двумя. Число способов и является термодинамической вероятностью  $W$ , величина которой приведена справа от рисунков. Все четыре способа равновероятны, поэтому большую часть времени система будет находиться в третьем состоянии.

Вероятность  $P$  (на рисунке ее значения приведены справа от  $W$ ) – конкретного макроскопического состояния определяется отношением числа способов, которым можно реализовать это состояние  $W$  к общему числу возможных способов размещения молекул. Первые два макросостояния более упорядоченные – в них мы можем выделить две области, в одной есть молекулы, в другой – нет. Третье макросостояние менее упорядоченное, так как мы не можем выделить таких областей. Это означает, что *вероятность нахождения системы в менее упорядоченном макроскопическом состоянии больше, чем в упорядоченном.*

Мы рассмотрели только 2 молекулы. Число способов размещения  $n$  молекул в двух частях объема равно  $2^n$ , а число способов размещения всех молекул в одной половине объема равно 1. Из этого следует, что вероятность нахождения всех молекул в одной половине объема  $P = 1/2^n$ . При большом числе молекул (в одном моле газа  $n = 6 \cdot 10^{23}$ ) вероятность упорядоченного состояния, когда все молекулы соберутся в одной половине становится практически равной нулю.

Таким образом, чем большим числом способов может быть реализовано определенное макроскопическое состояние системы (или, что одно и то же, чем больше термодинамическая вероятность  $W$  этого состояния), тем менее оно упорядоченное, более вероятное и обладает большей энтропией.

## **2.7. Формулировки второго начала термодинамики**

На основании вышеизложенного можно дать следующие дополняющие друг друга формулировки *второго начала термодинамики*:

1) Невозможен циклический процесс, единственным конечным результатом которого является превращение всей теплоты, полученной от нагревателя в эквивалентную ей работу.

2) КПД тепловой машины всегда меньше единицы.

3) Без совершения работы нельзя отобрать теплоту от менее нагретого тела и передать ее более нагретому.

4) При любых процессах, происходящих в замкнутой системе ее энтропия не может убывать, причем для обратимых процессов изменение энтропии равно нулю, а при необратимых энтропия увеличивается.

## 2.8. Вывод рабочей формулы

В данной работе определяется изменение энтропии при нагревании и плавлении олова.

Для того, чтобы олово расплавилось, его необходимо вначале нагреть от комнатной температуры  $T_k$  до температуры плавления  $T_p$ . Процесс плавления олова происходит *при постоянной температуре и является изотермическим*. Общее изменение энтропии ( $S_2 - S_1$ ) в данном случае складывается из изменения ее в отдельных процессах, т. е.

$$S_1 - S_2 = \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2,$$

где  $\Delta S_1$  - изменение энтропии при нагревании олова от температуры  $T_k$  до температуры  $T_p$ ,

$\Delta S_2$  - изменение энтропии при плавлении олова при температуре  $T_p$ .

Определим  $\Delta S_1$  и  $\Delta S_2$ .

Согласно термодинамическому определению изменение энтропии в каждом процессе при переходе из состояния 1 в состояние 2 равно

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}.$$

При нагревании олова от комнатной температуры до температуры плавления элементарное количество теплоты, которое необходимо сообщить для изменения его температуры на величину  $dT$  выражается формулой

$$\delta Q = mc dT,$$

где  $m$  – масса олова;

$c$  – удельная теплоемкость олова.

Тогда

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= \int_{T_k}^{T_{\text{п}}} \frac{mc dT}{T} = mc \int_{T_k}^{T_{\text{п}}} \frac{dT}{T} = mc \ln T \Big|_{T_k}^{T_{\text{п}}} = \\ &= mc (\ln T_{\text{п}} - \ln T_k) = mc \ln \frac{T_{\text{п}}}{T_k}. \end{aligned} \quad (2.15)$$

При плавлении олова  $T = T_{\text{п}} = \text{const}$ .

Количество теплоты, необходимое для плавления олова, пропорционально его массе:

$$\delta Q = \lambda dm.$$

Тогда изменение энтропии при плавлении олова будет равно

$$\Delta S_2 = \int_1^2 \frac{\delta Q_2}{T_{\text{п}}} = \frac{1}{T_{\text{п}}} \int_1^2 \delta Q_2 = \frac{1}{T_{\text{п}}} \int_1^2 \lambda dm, \quad (2.16)$$

где  $\lambda$  – удельная теплота плавления олова;

$dm$  – элементарная масса расплавившегося олова при сообщении теплоты  $\delta Q_2$ .

Так как  $\lambda$  – постоянная величина для каждого вещества, то выражение (2.16) преобразуется к виду

$$\Delta S_2 = \frac{1}{T_{\text{п}}} \int_1^2 \lambda dm = \frac{\lambda}{T_{\text{п}}} \int_0^m dm = \frac{\lambda m}{T_{\text{п}}}. \quad (2.17)$$



Таким образом, на основании (2.15) и (2.17) получаем расчетную *рабочую формулу для определения полного изменения энтропии при нагревании и плавлении олова*

$$S_2 - S_1 = mc \ln \frac{T_{\text{п}}}{T_{\text{к}}} + \frac{\lambda m}{T_{\text{п}}}.$$

## 2.9. Описание экспериментальной установки

Схематическое изображение лабораторной установки представлено на рис. 2.5.

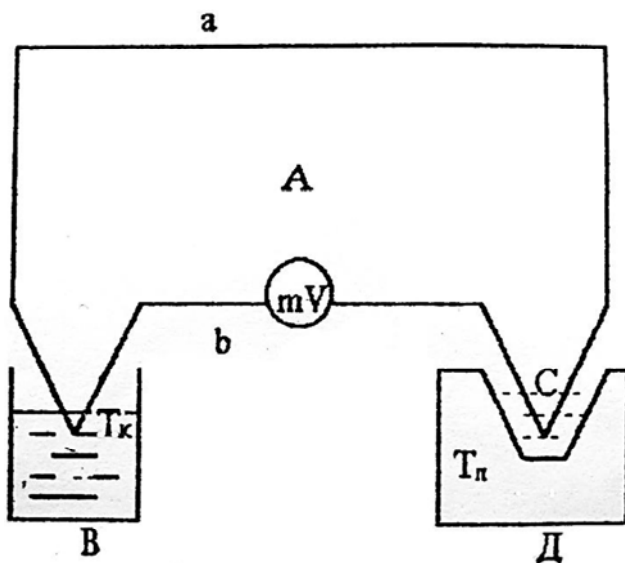


Рис. 2.5. Схема лабораторной установки:

*А* – термопара; *Д* – печь для плавления олова; *С* – олово; *В* – сосуд с жидкостью комнатной температуры; *а* и *б* – разнородные проводники

Для измерения температуры плавления олова в данной работе применяется термопара. Термопара представляет собой замкнутую цепь из двух разнородных проводников, спаянных у их концов. В разрыв одного из проводников включен мил-

ливольтметр. При разности температур ( $T_{\text{п}} - T_{\text{к}}$ ) в такой цепи возникает электродвижущая сила (ЭДС), численное значение которой пропорционально разности температур спаев

$$\varepsilon = c(T_{\text{п}} - T_{\text{к}}),$$

где  $c$  – коэффициент пропорциональности (постоянная термопары).

ЭДС фиксируется вольтметром.

В данной работе применяется термопара, состоящая из проводов, которые сделаны из сплавов металлов: один провод – из сплава хромель, другой – из сплава алюмель. Термопара предварительно проградуирована. К описанию работы прилагается график градуировки термопары.

### ***Контрольные вопросы***

1. Что называется равновесным состоянием системы? Что такое термодинамические параметры?
2. Что такое термодинамическая температура? Как строится температурная шкала?
3. Что такое тепловая машина? Как определить работу тепловой машины за цикл? Как определяется КПД тепловой машины?
4. Дать формулировку первого начала термодинамики.
5. Как работает тепловая машина Карно?
6. Вывести формулу КПД тепловой машины Карно.
7. Дать термодинамическое и статистическое определения энтропии.
8. Дать несколько формулировок второго начала термодинамики.
9. Вывести рабочую формулу приращения энтропии при нагревании и плавлении олова.
10. Объяснить принцип измерения температуры олова в лабораторной работе.

## Литература

1. Савельев, И. В. Курс общей физики : в 5 т. / И. В. Савельев. – М. : Астрель, 2003. – Т. 1 : Механика. – 2003. – 336 с.
2. Трофимова, Т. И. Курс физики / Т. И. Трофимова. – М. : Высшая школа, 1985. – 432 с.
3. Лабораторный практикум по общей физике / под ред. Е. М. Гершензона и Н. Н. Малова. – М. : Просвещение, 1985. – 351 с.
4. Сивухин, Д. В. Общий курс физики : в 5 т. / Д. В. Сивухин. – М. : Наука, 1974–1990. – Т. 2 : Термодинамика и молекулярная физика. – 1990. – 592 с.
5. Кикоин, А. К. Молекулярная физика / А. К. Кикоин, И. К. Кикоин. – М. : Наука, 1976. – 480 с.
6. Матвеев, А. Н. Курс общей физики : в 5 т. / А. Н. Матвеев. – М. : Высшая школа, 1976–1989. – Т. 2 : Молекулярная физика. – 1987. – 360 с.
7. Астахов, А. В. Курс физики : в 3 т. / А. В. Астахов, Ю. М. Широков. – М. : Наука, 1977–1983. – Т. 1 : Механика. Кинетическая теория материи. – 1977. – 384 с.

## Содержание

1. ИЗУЧЕНИЕ ОСНОВНЫХ МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ГАЗА .....	3
1.1. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории (МКТ) газов.....	4
1.2. Закон Больцмана о равномерном распределении энергии по степеням свободы .....	7
1.3. Закон Максвелла о распределении молекул идеального газа по скоростям.....	9
1.4. Число столкновений и средняя длина свободного пробега.....	11
1.5. Вязкость (внутреннее трение) газов.....	14
1.6. Принципиальная схема установки и обоснование метода измерений.....	20
2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИРАЩЕНИЯ ЭНТРОПИИ ПРИ НАГРЕВАНИИ И ПЛАВЛЕНИИ ОЛОВА.....	23
2.1. Краткая история развития термодинамики .....	23
2.2. Основные понятия термодинамики.....	24
2.3. Термодинамическая температура.....	25
2.4. Тепловые машины.....	27
2.5. Второе начало термодинамики.....	34
2.6. Неравенство Клаузиуса. Энтропия.....	35
2.7. Формулировки второго начала термодинамики .....	38
2.8. Вывод рабочей формулы .....	39
2.9. Описание экспериментальной установки.....	41
Литература.....	43

Учебное издание

**ЕСМАН Александр Константинович**  
**ПОТАЧИЦ Владимир Александрович**  
**КЛИМОВИЧ Ирина Антоновна** и др.

**ЭЛЕМЕНТЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ  
И СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ**

Пособие

для студентов специальностей

1-70 02 01 «Промышленное и гражданское строительство»,  
1-70 04 02 «Теплогазоснабжение, вентиляция и охрана  
воздушного бассейна», 1-70 04 03 «Водоснабжение,  
водоотведение и охрана водных ресурсов»,  
1-70 03 02 «Мосты, транспортные тоннели  
и метрополитены»

Редактор *О. В. Ткачук*

Компьютерная верстка *Н. А. Школьниковой*

Подписано в печать 26.08.2016. Формат 60×84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага офсетная. Ризография.

Усл. печ. л. 2,61. Уч.-изд. л. 2,04. Тираж 100. Заказ 489.

Издатель и полиграфическое исполнение: Белорусский национальный технический университет.

Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя, распространителя  
печатных изданий № 1/173 от 12.02.2014. Пр. Независимости, 65. 220013, г. Минск.