



издательство

МОСКОВСКИЙ АВИАЦИОННЫЙ ИНСТИТУТ

В.П. ДЕМКОВ
О.И. СУРОВ
А.В. ЦИПЕНКО

ФИЗИКА

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА
ТЕПЛОВЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Москва • 2019

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**МОСКОВСКИЙ АВИАЦИОННЫЙ ИНСТИТУТ
(национальный исследовательский университет)**

В. П. ДЕМКОВ, О. И. СУРОВ, А. В. ЦИПЕНКО

Ф И З И К А

М О Л Е К У Л Я Р Н А Я Ф И З И К А

Т Е П Л О В Ы Е Я В Л Е Н И Я

Учебное пособие

Утверждено
на заседании редсовета
19 декабря 2018 г.

Москва
Издательство МАИ
2019

Демков В. П., Суров О. И., Ципенко А. В. Физика. Молекулярная физика. Тепловые явления: Учебное пособие. – М.: Изд-во МАИ, 2019. – 156 с.: ил.

Пособие является второй частью курса общей физики для инженерно-технических специальностей вузов – раздел «Молекулярная физика. Тепловые явления». Содержание и расположение материала пособия соответствует курсу лекций, читаемых студентам МАИ.

Пособие содержит теоретическую часть, задачи с подробными решениями и тесты. Задачи связаны с основным текстом и часто являются его развитием и дополнением. Задачи, предлагаемые для самостоятельного решения, и тесты снабжены ответами.

Ссылки на § 1 ÷ § 4 и формулы с номерами (1.х) ÷ (4.х) соответствуют книге [13] в библиографическом списке, а на § 5 ÷ § 8 и формулы с номерами (5.х) ÷ (8.х) – книге [14].

Для студентов и преподавателей высших технических учебных заведений.

Рецензенты:

кафедра физики Уфимского государственного авиационного технического университета (зав. кафедрой доктор техн. наук, профессор *И. В. Александров*);

кандидат физ.-мат. наук, доцент МГУ им. М. В. Ломоносова
В. С. Козловский

Введение

Молекулярная физика представляет собой раздел физики, изучающий строение и свойства вещества исходя из так называемых молекулярно-кинетических представлений. Согласно этим представлениям, любое тело – твердое, жидкое или газообразное – состоит из большого количества весьма малых обособленных частиц – молекул. Молекулы всякого вещества находятся в беспорядочном, хаотическом движении. Его интенсивность зависит от температуры вещества.

Непосредственным доказательством существования хаотического движения молекул служит броуновское движение. Это явление заключается в том, что весьма малые взвешенные в жидкости или газе частицы всегда находятся в состоянии непрерывного беспорядочного движения, которое не зависит от внешних причин и оказывается проявлением внутреннего движения вещества. Броуновские частицы совершают движение под влиянием беспорядочных ударов молекул.

Молекулярно-кинетическая теория ставит себе целью истолковать те свойства тел, которые непосредственно наблюдаются на опыте (давление, температуру и т. п.), как суммарный результат действия молекул. При этом она пользуется статистическим методом, интересуясь не движением отдельных молекул, а лишь такими средними величинами, которые характеризуют движение огромной совокупности частиц. Отсюда другое ее название – **статистическая физика**. Статистическая физика пользуется вероятностными методами и истолковывает свойства тел как суммарный, усредненный результат действия отдельных молекул. Закономерности статистической физики утрачивают смысл при переходе к системам с малым числом частиц.

Изучением различных свойств тел и изменений состояния вещества занимается также **термодинамика**. Однако, в отличие от молекулярно-кинетической теории, термодинамика изучает макроскопические свойства тел, не интересуясь их микроскопической природой. Не вводя в рассмотрение молекулы и атомы, не входя в микроскопическое рассмотрение процессов, термодинамика позволяет делать целый ряд выводов относительно их протекания.

В основе термодинамики лежит несколько фундаментальных законов (называемых началами термодинамики), установленных на основании обобщения большой совокупности опытных фактов. В силу этого выводы термодинамики имеют весьма общий характер.

Подходя к рассмотрению изменений состояния вещества с различных точек зрения, молекулярно-кинетическая теория и термодинамика взаимно дополняют друг друга, образуя по существу одно целое.

§9. Молекулярно-кинетическая теория

9.1. Масса и размеры молекул. Количество вещества

Любое вещество состоит из огромного числа мельчайших частиц, сохраняющих все его химические свойства. Эти частицы называются *молекулами*. Молекулы могут состоять из более простых частиц – *атомов*. Если различного вида молекул известно огромное число (миллионы), то различных атомов совсем немного. Это атомы так называемых химических элементов; все они перечислены в Периодической системе химических элементов (таблице Д. И. Менделеева). Размеры молекул и составляющих их атомов чрезвычайно малы: если представить их в виде шариков, то их радиус имеет численное значение порядка 10^{-10} м. Зато число частиц в веществе очень велико. В одном грамме воды, например, содержится примерно 10^{22} молекул.

Массы атомов и молекул тоже малы, поэтому их удобнее измерять не в килограммах, а в специальных единицах. Эта единица называется *атомной единицей массы* [а.е.м.]. По определению,

$$1 \text{ а.е.м.} = m_{\text{ед}} [\text{кг}] = \frac{1}{12} \cdot (\text{масса атома изотопа углерода } {}^{12}_6\text{C}). \quad (9.1)$$

Согласно современным измерениям

$$1 \text{ а.е.м.} = m_{\text{ед}} \approx 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}. \quad (9.2)$$

Масса атома, выраженная в [а.е.м.], называется *относительной атомной массой* A_r . Относительные атомные массы химических элементов приведены в таблице Д. И. Менделеева. Масса молекулы, выраженная в [а.е.м.], называется *относительной молекулярной массой* M_r , которая равна сумме относительных атомных масс атомов, составляющих данную молекулу. Для нахождения массы молекулы m_0 в килограммах нужно ее относительную молекулярную массу M_r умножить на $m_{\text{ед}}$:

$$m_0 = M_r m_{\text{ед}}. \quad (9.3)$$

Для характеристики количества однотипных частиц (атомов, молекул) пользуются понятием *количества вещества*. Единица количества вещества называется *молем*. По определению, моль любого вещества – это такое количество вещества, которое содержит столько же молекул (или атомов, если вещество состоит из одноатомных молекул), сколько их содержится в 0,012 кг углерода ${}^{12}_6\text{C}$. Из определения моля следует, что моль любого вещества состоит из одинакового числа молекул. Это число называется *числом Авогадро* и равно

$$N_A = \frac{0,012 [\text{кг}]}{m_{\text{C}}},$$

где $m_{\text{C}} = M_{r\text{C}} m_{\text{ед}}$ – масса атома углерода в килограммах, $M_{r\text{C}} = 12$ а.е.м. – его относительная молекулярная масса. Следовательно,

$$N_A = \frac{0,012}{12 m_{\text{ед}}} = \frac{10^{-3}}{m_{\text{ед}}} = \frac{10^{-3}}{1,66 \cdot 10^{-27}} \approx 6,02 \cdot 10^{23} [\text{моль}^{-1}]. \quad (9.4)$$

Масса одного моля вещества называется его *молярной массой* μ . Очевидно, что молярная масса вещества равна произведению массы молекулы на число Авогадро:

$$\mu = m_0 N_A. \quad (9.5)$$

Используя (9.3) и (9.4), получим

$$\mu = M_r m_{\text{ед}} N_A = M_r m_{\text{ед}} \frac{10^{-3}}{m_{\text{ед}}} = M_r \cdot 10^{-3} [\text{кг/моль}]. \quad (9.6)$$

Если какое-либо тело имеет массу m [кг], то говорят, что в этом теле находится $\nu = m/\mu$ молей вещества. Число молекул в m [кг] вещества

$$N = \nu N_A = \frac{m}{\mu} N_A. \quad (9.7)$$

С помощью (9.7) легко проверить более раннее утверждение о количестве молекул в одном грамме воды (молярная масса воды равна $18 \cdot 10^{-3}$ кг/моль).

9.2. Абсолютная температура. Макроскопические параметры состояния

Между молекулами вещества существуют силы взаимодействия: на больших расстояниях друг от друга молекулы притягиваются, а при сближении они отталкиваются. Эти силы, несмотря на то, что каждая молекула электрически нейтральна, имеют в основном электрическое происхождение. Само существование трех различных *агрегатных состояний* вещества – твердого, жидкого и газообразного – указывает на существование межмолекулярных сил. В твердом и жидком состояниях молекулы притягиваются друг к другу настолько, что тела сохраняют свой объем, а в случае твердого тела – еще и форму. В газообразном состоянии силы взаимодействия значительно меньше, так что газ заполняет весь предоставленный ему объем. Этот последний факт указывает на еще одну очень важную особенность частиц любого вещества – молекулы вещества находятся в постоянном движении. Характерной особенностью этих движений является их полная беспорядочность, хаотичность. Это хаотическое движение молекул носит название *теплового движения*. В твердых телах молекулы тоже совершают хаотическое тепловое движение, состоящее из непрерывных беспорядочных колебаний молекул около своих положений равновесия, образующих в твердых телах кристаллическую решетку. В хаотическом тепловом движении молекул заключена природа теплоты и тепловых явлений.

Если привести в соприкосновение два тела, то молекулы этих тел, сталкиваясь между собой, будут передавать друг другу энергию. Тело, которое при этом теряет энергию, называют более нагретым, а тело, к которому энергия переходит, – менее нагретым. Как показывает опыт, такой переход энергии продолжается до тех пор, пока не установится некоторое состояние, в котором тела могут находиться сколь угодно долго. Это состояние называется *состоянием теплового равновесия*.

Для характеристики степени нагретости тел служит понятие *температуры*. В физике в качестве температурной шкалы пользуются так называемой *абсолютной шкалой* (шкалой Кельвина), глубоко связанной с наиболее общими тепловыми свойствами всех тел. Физическое определение температуры должно основываться на величине, которая становится одинаковой для любых тел, находящихся в состоянии теплового равновесия друг с другом. Установлено, что таким свойством обладает *средняя кинетическая энергия поступательного движения* частиц (молекул или атомов) тела. По этой причине средняя кинетическая энергия поступательного движения частиц внутри любого тела

$$\langle \varepsilon \rangle = \left\langle \frac{m_0 v^2}{2} \right\rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{m_0 v_i^2}{2} \quad (9.8)$$

(где m_0 – масса частицы; v_i – скорость i -й частицы; N – число частиц в теле) может быть использована для определения величины температуры. По определению, абсолютная температура T в кельвинах

$$T = \frac{2}{3} \frac{\langle \varepsilon \rangle}{k} \text{ [K]}, \quad (9.9)$$

где $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – коэффициент, переводящий энергию в джоулях [Дж] в кельвины [К], называется *постоянной Больцмана*.

Из (9.9) следует, что в состоянии теплового равновесия при температуре T средняя кинетическая энергия поступательного движения молекул вещества

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2} k T. \quad (9.10)$$

В технике и быту часто используется не шкала Кельвина, а шкала Цельсия. Температура t [°C] по этой шкале связана с абсолютной температурой T [К] соотношением

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

Запишем выражение (9.8) в виде

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{m_0}{2} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2 = \frac{m_0}{2} \frac{v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_N^2}{N}.$$

Величина

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

представляет собой значение среднего квадрата скорости частиц. Следовательно, средняя кинетическая энергия $\langle \varepsilon \rangle$ поступательного движения частиц

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{2}. \quad (9.11)$$

С учетом (9.10) из (9.11) получим

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3 k T}{m_0}.$$

Для характеристики скорости теплового движения частиц можно воспользоваться квадратным корнем из $\langle v^2 \rangle$. Величину

$$v_T = v_{\text{ср. кв}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3 k T}{m_0}} \quad (9.12)$$

называют *тепловой* v_T или *среднеквадратичной (средней квадратичной)* $v_{\text{ср. кв}}$ скоростью частиц вещества.

Учитывая (9.5), получим более удобное выражение для среднеквадратичной скорости молекул:

$$v_{\text{ср. кв}} = \sqrt{\frac{3 R T}{\mu}}, \quad (9.13)$$

где $R = k N_A \approx 8,31$ [Дж/(К·моль)] – универсальная газовая постоянная.

Следует отметить, что формулы (9.10), (9.12), (9.13) справедливы не только для молекул вещества, но и для частиц больших, макроскопических масштабов, например мелких пылинок, взвешенных в жидкости, которые можно наблюдать через микроскоп (так называемое броуновское движение).

Благодаря тепловому движению своих молекул газ (или жидкость) оказывает давление на стенки заключающего его сосуда. Молекулы, сталкиваясь со стенкой, передают ей часть своего импульса. Как известно из механики, изменение импульса тела в единицу времени определяет действующую на него силу. Если отнести силу, действующую со стороны газа (или жидкости) в направлении, нормальном к участку

тку поверхности стенки, к величине площади данного участка, то мы найдем давление p на этом участке.

Совокупность тел, которые могут взаимодействовать между собой и с внешней средой (другими телами), называется *термодинамической системой*. В частности, система может состоять из одного тела (твердого, жидкого или газообразного). Температура и давление являются важнейшими величинами, характеризующими макроскопическое состояние как отдельного тела, так и системы в целом, и называются *макроскопическими параметрами состояния*. К их числу относятся также объем, плотность и некоторые другие величины. Параметры состояния термодинамической системы не являются независимыми. Соотношение, их связывающее, называется *уравнением состояния*. Теоретически уравнение состояния можно получить лишь в случае самых простых систем (например, для газа).

Не всегда какой-либо параметр состояния имеет определенное значение. Если, например, температура в разных точках неодинакова, то системе нельзя приписать определенное значение параметра T . В этом случае состояние системы называется *неравновесным*. Если такую систему изолировать от других тел и предоставить самой себе, то температура выровняется и примет одинаковое для всех точек значение – система перейдет в равновесное состояние. Это значение температуры будет неизменным до тех пор, пока система не будет выведена из равновесного состояния воздействием извне.

То же самое может иметь место и для других параметров, например для давления. Если взять газ, заключенный в цилиндрическом сосуде, закрытом плотно пригнанным поршнем, и начать быстро двигать поршень, то под ним образуется газовая подушка, давление в которой будет больше, чем в остальном объеме газа. Следовательно, газ в этом случае не может быть охарактеризован определенным значением давления, и его состояние будет неравновесным. Однако, если прекратить перемещение поршня, то давление в разных точках объема выровняется и газ перейдет в равновесное состояние.

Если все параметры состояния системы имеют определенные значения, остающиеся при неизменных внешних условиях постоянными сколь угодно долго, то говорят, что система находится в состоянии *термодинамического равновесия*. Очевидно, что упоминавшееся ранее состояние теплового равновесия является частным случаем равновесия термодинамического. Если по координатным осям откладывать значения каких-либо двух параметров, то графически равновесное состояние системы может быть изображено точкой на координатной плоскости.

Переход системы из одного состояния в другое называется *термодинамическим процессом*. Процесс перехода системы из неравновесного состояния в равновесное называется *процессом релаксации*. Время, затрачиваемое на такой переход, называют *временем релаксации*. В качестве времени релаксации принимается время, за которое первоначальное отклонение какой-либо величины от равновесного значения уменьшается в e раз. Так как для каждого параметра состояния время релаксации имеет свое значение, то за время релаксации системы принимают наибольшее из этих времен.

Всякий термодинамический процесс связан с нарушением равновесия системы. Обращаясь к уже рассмотренному процессу сжатия газа в сосуде, закрытом поршнем, можно заключить, что нарушение равновесия при вдвигании поршня будет

тем значительнее, чем быстрее производится сжатие газа. Если вдвигать поршень очень медленно, то равновесие нарушается незначительно и давление в разных точках мало отличается от некоторого среднего значения. В пределе, если сжатие газа происходит бесконечно медленно, газ в каждый момент времени будет характеризоваться определенным значением давления. Следовательно, в этом случае состояние газа в каждый момент времени является равновесным, и бесконечно медленный процесс будет состоять из последовательности равновесных состояний.

Процесс, состоящий из непрерывной последовательности равновесных состояний, называется *равновесным* или *квазистатическим*. Из сказанного выше следует, что равновесным может быть только бесконечно медленный процесс. При достаточно медленном протекании реальные процессы могут приближаться к равновесному сколь угодно близко. Поскольку равновесное состояние системы может быть изображено точкой на координатной плоскости, то любой равновесный процесс может быть изображен на координатной плоскости соответствующей кривой.

Равновесный процесс может быть проведен в обратном направлении, причем система будет проходить через те же состояния, что и при прямом ходе, но в обратной последовательности. Поэтому равновесные процессы называют также *обратимыми*.

Процесс, при котором система после ряда изменений возвращается в исходное состояние, называется *круговым процессом* или *циклом*. Графически цикл изображается замкнутой кривой.

9.3. Основное уравнение кинетической теории идеального газа.

Уравнение состояния идеального газа

Идеальным газом называется такой газ, в котором силами взаимодействия молекул можно пренебречь, а сами молекулы считать материальными точками. Время от времени молекулы сталкиваются между собой, но столкновения происходят настолько редко, что большую часть времени молекулы газа движутся равномерно и прямолинейно. Чем более разрежен реальный газ, тем ближе его свойства к свойствам идеального. Для такого газа оказывается возможным получить зависимость между его параметрами состояния (температурой T , давлением p и объемом V), рассматривая движение одной молекулы, а затем усредняя это движение по огромному числу составляющих этот газ молекул (при обычных условиях в 1 см^3 газа содержится примерно $2,7 \cdot 10^{19}$ молекул).

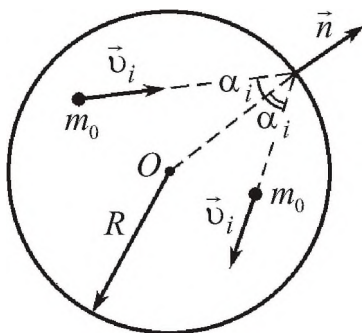


Рис. 9.1

Рассмотрим сферический сосуд радиуса R , в котором содержится N одинаковых молекул идеального газа массой m_0 каждая, движущихся хаотически. Рассмотрим какую-либо i -ю молекулу, центр масс которой движется со скоростью \vec{v}_i под углом α_i к нормали \vec{n} поверхности (рис. 9.1).

Рассмотрим сферический сосуд радиуса R , в котором содержится N одинаковых молекул идеального газа массой m_0 каждая, движущихся хаотически. Рассмотрим какую-либо i -ю молекулу, центр масс которой движется со скоростью \vec{v}_i под углом α_i к нормали \vec{n} поверхности (рис. 9.1).

При абсолютно упругом столкновении молекулы со стенкой сосуда импульс молекулы изменяется на величину

$$\Delta p_i = 2 m_0 v_i \cos \alpha_i.$$

Столкновения молекул со стенкой происходят через интервалы времени

$$\Delta t_i = \frac{2 R \cos \alpha_i}{v_i},$$

поэтому на стенку со стороны i -й молекулы действует сила

$$F_i = \frac{\Delta p_i}{\Delta t_i} = \frac{m_0 v_i^2}{R} = \frac{2}{R} \frac{m_0 v_i^2}{2},$$

а со стороны N молекул газа –

$$F = \sum_{i=1}^N F_i = \frac{2}{R} \sum_{i=1}^N \frac{m_0 v_i^2}{2} = \frac{2}{R} N \left\langle \frac{m_0 v^2}{2} \right\rangle, \quad (9.14)$$

где

$$\left\langle \frac{m_0 v^2}{2} \right\rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left\langle \frac{m_0 v_i^2}{2} \right\rangle$$

– средняя кинетическая энергия поступательного движения молекул газа $\langle \varepsilon \rangle$.

Разделив силу (9.14) на площадь сферы $S = 4 \pi R^2$, найдем давление, оказываемое газом на стенки сосуда:

$$p = \frac{F}{S} = \frac{2}{4 \pi R^3} N \langle \varepsilon \rangle = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \langle \varepsilon \rangle, \quad (9.15)$$

где $V = \frac{4}{3} \pi R^3$ – объем сосуда.

Из (9.15) следует, что для идеального газа

$$p = \frac{2}{3} n \langle \varepsilon \rangle, \quad (9.16)$$

где $n = N/V$ – концентрация газа.

Выражение (9.16) называется *основным уравнением кинетической теории идеального газа*.

Если теперь воспользоваться определением абсолютной температуры (9.9), то уравнение (9.16) можно записать в виде

$$p = n k T. \quad (9.17)$$

Это и есть *уравнение состояния идеального газа*, причем оно записано в такой форме, которая не содержит никаких специфических свойств того или иного конкретного газа. Так, из (9.17) следует, что при заданных давлении p и температуре T концентрации молекул любого газа одинаковы и равны $p/(kT)$.

Если в сосуде содержится смесь из r различных идеальных газов, то полное число молекул в сосуде равно

$$N = \sum_{i=1}^r N_i, \quad (9.18)$$

где N_i – число молекул i -го сорта.

Подставляя (9.18) в (9.17) и учитывая, что все газы находятся в состоянии теплового равновесия (то есть обладают одинаковой температурой T), получим

$$p = \frac{k T}{V} \sum_{i=1}^r N_i = k T \sum_{i=1}^r \frac{N_i}{V} = k T \sum_{i=1}^r n_i = \sum_{i=1}^r n_i k T, \quad (9.19)$$

где $n_i = N_i/V$ – концентрация молекул i -го сорта.

Соотношение (9.19) можно записать в виде

$$p = \sum_{i=1}^r p_i, \quad (9.20)$$

где $p_i = n_i k T$ – так называемое *парциальное давление* i -го компонента смеси, то есть давление, которое производил бы этот компонент смеси, если бы он один зани-

мал весь объем сосуда. Уравнение (9.20) является математической записью **закона Дальтона** для смеси идеальных газов, который гласит, что *давление смеси газов равно сумме парциальных давлений компонентов смеси*.

Вернемся к уравнению состояния (9.17) для идеального газа, состоящего из N одинаковых молекул массой m_0 каждая. Число молекул газа массой m и молярной массой μ равно (см. (9.7))

$$N = \frac{m}{\mu} N_A = \nu N_A,$$

где $\nu = m/\mu$ – количество молей газа. Подставляя это выражение для N в (9.17), получим уравнение, которое называется *уравнением Менделеева – Клапейрона*:

$$p V = \frac{m}{\mu} R T; \quad p V = \nu R T, \quad (9.21)$$

или, иначе,

$$p = \frac{\rho}{\mu} R T, \quad (9.22)$$

где учтено, что плотность газа $\rho = m/V$.

Уравнение Менделеева – Клапейрона, в отличие от (9.17), содержит специфическое свойство конкретного газа – его молярную массу.

Обратимся к уравнению Менделеева – Клапейрона (9.21), описывающему связь между макроскопическими параметрами газа p , V и T (будем считать, что количество вещества в газе $\nu = m/\mu = \text{const}$). При изменении состояния газа меняются, вообще говоря, все три параметра газа, связанные уравнением (9.21). Если бы мы попытались изобразить графически эти изменения, то получили бы некоторую поверхность (при постоянном числе молей ν) в трехмерной системе координат, на осях которой откладывались величины p , V и T . Поскольку пространственное построение на практике неудобно, ограничиваются обычно построением плоских графиков, изображая на них кривые, представляющие собой сечения поверхности плоскостями, перпендикулярными той или иной координатной оси. Так, пересекая поверхность плоскостями, перпендикулярными оси температур (при этом $T = \text{const}$), мы получим семейство кривых, изображающих зависимость давления p от объема V при различных заданных значениях температуры T ; такие кривые называются *изотермами*. Для идеального газа при $T = \text{const}$ из (9.21) следует, что

$$p V = \text{const}. \quad (9.23)$$

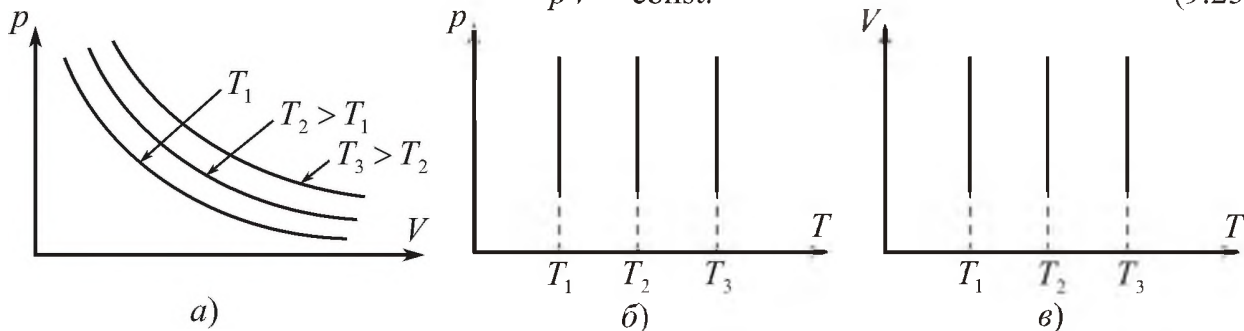


Рис. 9.2

Соотношение (9.23) выражает *закон Бойля – Мариотта*. Семейство изотерм, как видно из (9.23), представляет собой семейство гипербол (рис. 9.2, а), расстояние до которых от начала координат увеличивается при увеличении температуры. Изо-

термический процесс можно изобразить и на диаграммах зависимостей давления p или объема V от температуры T (рис. 9.2, б, в).

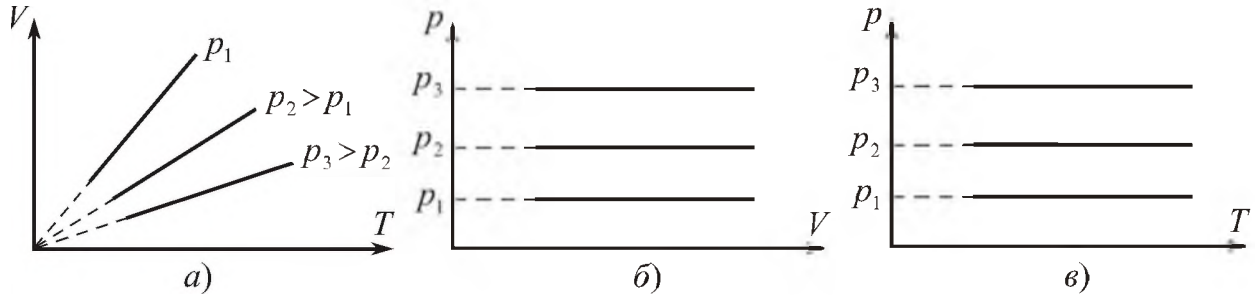


Рис. 9.3

Аналогичным образом можно построить семейство *изобар* – кривых, изображающих зависимость объема V от температуры T при заданных значениях давления p . Для идеального газа при $p = \text{const}$ из (9.21) следует соотношение

$$V/T = \text{const}, \quad (9.24)$$

которое выражает *закон Гей-Люссака*. Изобары на диаграмме $V-T$ представляют собой семейство прямых, проходящих через начало координат, угол наклона которых к оси температур уменьшается с увеличением давления (рис. 9.3, а). Изобарический процесс можно также изобразить на диаграммах $p-V$ (рис. 9.3, б) и $p-T$ (рис. 9.3, в).

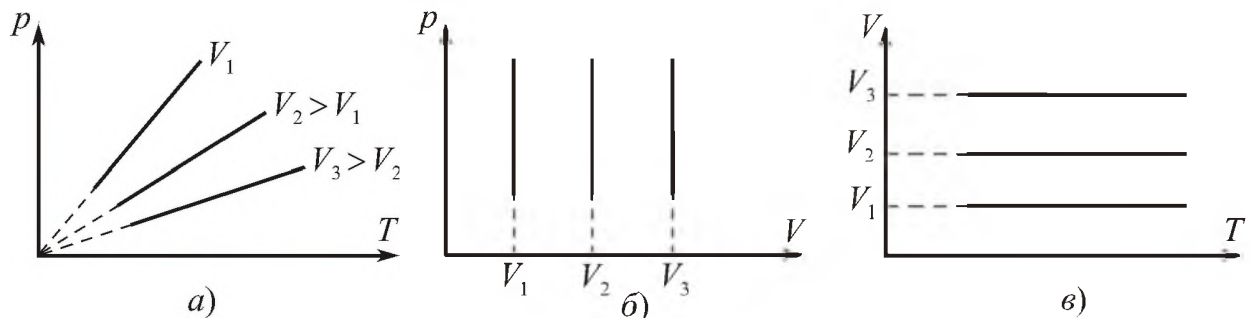


Рис. 9.4

Пересекая поверхность, описывающую зависимость давления p от объема V и температуры T , плоскостями, перпендикулярными оси объемов V , получим семейство *изохор* – кривых зависимости давления p от температуры T при заданных значениях объема, занимаемого газом. Для идеального газа из (9.21) при $V = \text{const}$ получим соотношение

$$p/T = \text{const}, \quad (9.25)$$

которое выражает *закон Шарля*. Семейство изохор на диаграмме $p-T$ – прямые, проходящие через начало координат, угол наклона которых к оси температур уменьшается с увеличением объема (рис. 9.4, а).

На рис. 9.4, б и в изохорический процесс изображен на диаграммах $p-V$ и $V-T$.

9.4. Реальный газ. Уравнение Ван-дер-Ваальса

Полученное выше уравнение состояния идеального газа не является универсальным. Оно оказывается справедливым при достаточно малых давлениях (и плотностях) и выполняется тем точнее, чем меньше давление. По мере увеличения давления газа его свойства все более отклоняются от свойств идеального газа. В этом

нет ничего удивительного, если вспомнить те допущения, которые были сделаны при выводе уравнения состояния идеального газа. В самом деле, идеальный газ мы определили как газ, состоящий из молекул, не взаимодействующих между собой, а сами молекулы при этом считали материальными точками, то есть мы пренебрегали их размерами и объемом. Однако оба эти допущения являются приближенными. Так, например, если при атмосферном давлении среднее расстояние между молекулами в 10 раз превосходит их собственные размеры, то при давлении в 100 атм молекулы газа в среднем удалены друг от друга на расстояние, которое только вдвое больше их размеров. В этих условиях объемом молекул нельзя пренебречь, а силы взаимодействия должны уже сказываться не только в моменты столкновений.

Начнем с того, что учтем в уравнении состояния (которое мы будем писать для одного моля газа) ограниченную сжимаемость газа. Для этого надо в уравнении состояния идеального газа $p = R T / V$ заменить объем V разностью $(V - b)$, где b – некоторая положительная постоянная, учитывающая размеры молекул. Уравнение

$$p = \frac{R T}{V - b} \quad (9.26)$$

показывает, что объем не может быть меньшим, чем b , поскольку при $V \rightarrow b$ давление p обращается в бесконечность.

Учтем теперь силы притяжения, действующие между молекулами. Наличие таких сил должно приводить к уменьшению давления газа, поскольку на каждую молекулу, находящуюся вблизи стенки сосуда, будет действовать со стороны остальных молекул сила, направленная внутрь сосуда. В грубом приближении эта сила будет пропорциональна числу молекул в единице объема, то есть концентрации газа. С другой стороны, давление само пропорционально концентрации. Поэтому общее уменьшение давления, связанное с взаимным притяжением молекул, будет обратно пропорционально квадрату объема газа. В соответствии с этим вычтем из (9.26) выражение вида a/V^2 , где a – некоторая новая постоянная, обусловленная силами притяжения между молекулами. Таким образом, получим уравнение

$$p = \frac{R T}{V - b} - \frac{a}{V^2}, \quad (9.27)$$

или, иначе,

$$\left\{ p + \frac{a}{V^2} \right\} (V - b) = R T. \quad (9.28)$$

Это есть так называемое уравнение *Ван-дер-Ваальса*, или *уравнение состояния реального газа*, записанное для одного моля. Для произвольного количества газа $\nu = m/\mu$ оно принимает вид

$$\left\{ p + \frac{m^2}{\mu^2} \frac{a}{V^2} \right\} \left\{ V - \frac{m}{\mu} b \right\} = \frac{m}{\mu} R T, \quad (9.29)$$

где a и b – постоянные Ван-дер-Ваальса, имеющие для разных газов различные значения, определяемые экспериментально.

Для исследования поведения газа, описываемого уравнением Ван-дер-Ваальса, рассмотрим определяемые этим уравнением изотермы – кривые зависимости давления от объема при заданных значениях температуры. С этой целью перепишем уравнение (9.28) (для одного моля) в виде

$$p V^3 - (p b + R T) V^2 + a V - a b = 0. \quad (9.30)$$

При заданных значениях давления p и температуры T – это уравнение третьей степени относительно объема V . Как известно, уравнение третьей степени имеет три корня, из которых вещественными могут быть либо все три, либо один (в последнем случае уравнение имеет также два комплексно сопряженных корня). Физическим смыслом объема могут обладать, разумеется, лишь вещественные (причем положительные) корни. Поэтому заданным значениям p и T уравнению Ван-дер-Ваальса соответствуют либо три различных, либо одно значение объема. Второй случай всегда имеет место при достаточно высоких температурах. Соответствующие изотермы мало отличаются от изотерм идеального газа и являются монотонно спадающими кривыми (кривая 1 на рис. 9.5; увеличение номера кривых соответствует убыванию температуры). При более низких температурах изотермы имеют максимум и минимум (кривая 3), так что для каждой из них существуют такие интервалы давлений, в которых кривая определяет три различных значения V (три точки пересечения изотермы с горизонтальной прямой).

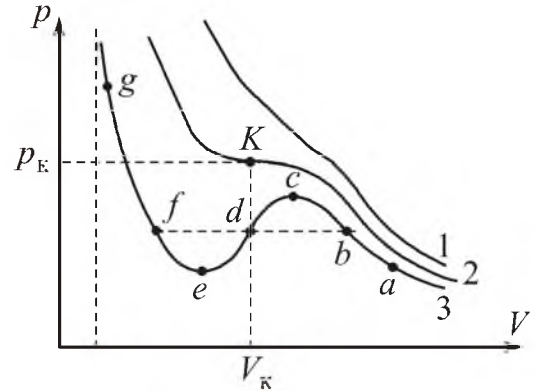


Рис. 9.5

Рассмотрим изотерму 3 и выясним, какой смысл имеют различные ее участки. На участках ac и eg зависимость давления от объема имеет нормальный характер – давление увеличивается при уменьшении объема.

Участок ce соответствовал бы неестественному положению, когда сжатие вещества приводило бы к уменьшению давления. Наличие заведомо неосуществимого участка ce изотермы означает, что при постепенном изменении объема вещество не может оставаться все время в виде однородной среды; в некоторый момент наступает скачкообразное изменение состояния и распад вещества на две фазы – газообразную и жидкую.

Другими словами, истинная изотерма будет иметь вид ломаной линии $abdfg$ (рис. 9.6). Часть ее ab отвечает газообразному состоянию вещества, а часть fg – жидкому состоянию. Горизонтальный прямолинейный отрезок bdf соответствует двухфазному состоянию – переходу газа в жидкость, происходящему (при заданной температуре) при определенном постоянном давлении. Можно показать, что отрезок bdf должен быть расположен так, чтобы были одинаковы площади bcd и def .

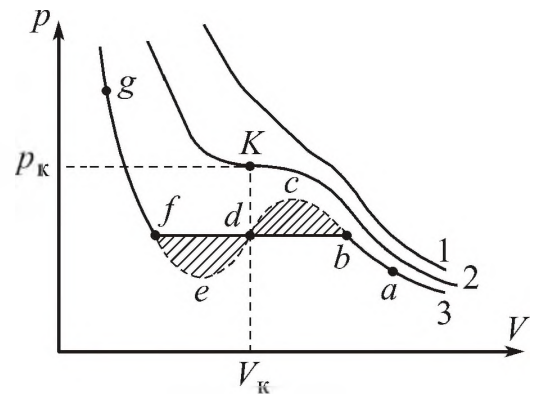


Рис. 9.6

При повышении температуры прямолинейный участок изотермы уменьшается и обращается в нуль (на изотерме 2) при температуре, которая называется *критической*. Проходящая через эту точку изотерма 2 разделяет изотермы двух типов: монотонные изотермы вида 1 и изотермы вида 3 с минимумами и максимумами, на которых неизбежен распад вещества на две фазы (жидкость и газ). При критической температуре T_K плотность пара (газа) становится равной плотности жидкости и пар становится неотличим от жидкости.

Для нахождения критических параметров p_K, V_K и T_K учтем, что в точке K производная $\partial p / \partial V = 0$ и изотерма испытывает перегиб, то есть $\partial^2 p / \partial V^2 = 0$. С учетом сказанного из уравнения (9.27) получим:

$$\frac{\partial p}{\partial V} = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}; \quad -\frac{RT_K}{(V_K-b)^2} + \frac{2a}{V_K^3} = 0; \quad (9.31)$$

$$\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4}; \quad \frac{2RT_K}{(V_K-b)^3} - \frac{6a}{V_K^4} = 0. \quad (9.32)$$

Исключив произведение (RT_K) в уравнениях (9.31) и (9.32), находим:

$$\frac{2}{(V_K-b)^3} \frac{2a}{V_K^3} (V_K-b)^2 - \frac{6a}{V_K^4} = 0; \quad V_K = 3b. \quad (9.33)$$

Подставив значение V_K в (9.31), получим

$$T_K = \frac{8a}{27bR}. \quad (9.34)$$

И, наконец, подставив значения V_K и T_K в уравнение (9.27), находим

$$p_K = \frac{a}{27b^2}. \quad (9.35)$$

Краткие выводы

1. *Молекулярная физика* изучает строение и свойства вещества исходя из молекулярно-кинетических представлений. При этом она пользуется статистическим методом, интересуясь не движением отдельных молекул, а лишь средними величинами, которые характеризуют движение огромной совокупности частиц.

2. *Моль* – это такое количество вещества, которое содержит столько же молекул, сколько их содержится в 0,012 кг углерода $^{12}_6\text{C}$. В одном моле любого вещества содержится число молекул, равное числу *Авогадро*:

$$N_A \approx 6,02 \cdot 10^{23} \text{ [моль}^{-1}\text{]}.$$

3. *Молярной массой* называется масса одного моля вещества; она равна произведению массы молекулы на число *Авогадро*:

$$\mu = m_0 N_A.$$

4. Количество вещества и число молекул в теле массой m :

$$\nu = \frac{m}{\mu}; \quad N = \nu N_A = \frac{m}{\mu} N_A.$$

5. *Абсолютная температура*

$$T = \frac{2}{3} \frac{\langle \varepsilon \rangle}{k}.$$

6. *Средняя кинетическая энергия поступательного движения* частиц (молекул или атомов) вещества

$$\langle \varepsilon \rangle = \left\langle \frac{m_0 v^2}{2} \right\rangle = \frac{3}{2} k T.$$

7. *Тепловая или средняя квадратичная скорость* частиц вещества

$$v_T = v_{\text{ср. кв}} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}.$$

8. *Идеальным газом* называется такой газ, в котором силами взаимодействия молекул можно пренебречь, а сами молекулы считать материальными точками.

9. **Основное уравнение кинетической теории идеального газа**

$$p = \frac{2}{3} n \langle \varepsilon \rangle,$$

где $n = N/V$ – концентрация газа.

10. **Уравнение состояния идеального газа**

$$p = n k T.$$

11. **Уравнение Менделеева – Клапейрона**

$$p V = \frac{m}{\mu} R T, \quad \text{или} \quad p = \frac{\rho}{\mu} R T,$$

где $\rho = m/V$ – плотность газа.

12. **Закон Дальтона** для смеси идеальных газов: *давление смеси газов равно сумме парциальных давлений компонентов смеси. Парциальным давлением* называется давление, которое производил бы компонент смеси, если бы он один занимал весь объем сосуда.

13. **Закон Бойля – Мариотта** (изотермический процесс)

$$p V = \text{const.}$$

14. **Закон Гей-Люссака** (изобарический процесс)

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

15. **Закон Шарля** (изохорический процесс)

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

16. **Уравнение Ван-дер-Ваальса**, или *уравнение состояния реального газа*

$$\left\{ p + \frac{m^2}{\mu^2} \frac{a}{V^2} \right\} \left\{ V - \frac{m}{\mu} b \right\} = \frac{m}{\mu} R T.$$

17. **Критические параметры реального газа:**

$$p_k = \frac{a}{27 b^2}; \quad V_k = 3 b; \quad T_k = \frac{8 a}{27 b R}.$$

Вопросы для самоконтроля и повторения

1. Что такое моль вещества?
2. Чем определяется абсолютная температура вещества?
3. Какой характер имеет взаимодействие молекул идеального газа?
4. Оцените среднее расстояние между молекулами идеального газа, концентрация молекул которого 10^{18} м^{-3} .
5. Как связано давление идеального газа с его плотностью и средней квадратичной скоростью молекул?
6. Какие формы записи уравнения Менделеева – Клапейрона вы знаете?
7. Что такое изопроцесс? Какие изопроцессы вам известны?
8. Сформулируйте закон Дальтона. Что такое парциальное давление?
9. Почему при одинаковых условиях давление реального газа меньше давления идеального газа?
10. Что происходит с реальным газом при температуре, ниже критической?

Задачи

1. Идеальный газ, занимающий объем V_1 при давлении p_1 и температуре $T_1 = 300$ К, расширили изотермически до объема $V_2 = 2$ л. Затем давление газа уменьшили изохорически в два раза. Далее газ расширили при постоянном давлении до объема $V_4 = 4$ л. Определите температуру газа в конечном состоянии.

Решение

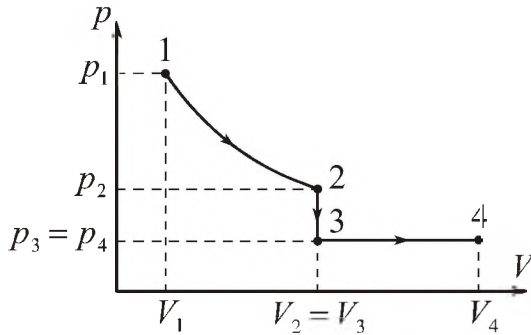


Рис. к задаче № 1

При решении задач на идеальные газы практически всегда используется уравнение состояния или уравнение Менделеева – Клапейрона, которое в случаях если какой-то параметр состояния остается неизменным (при постоянном количестве газа), автоматически переходит в одно из трех уравнений, выражающих закон Бойля – Мариотта, Гей-Люссака или Шарля. В случаях если газ участвует только в изопроцессах, упомянутых уравнений обычно достаточно

для решения задачи (если их при необходимости дополнить развернутыми значениями параметров, выразив через величины, заданные в условии задачи, например объем газа через его массу и плотность и т.п.).

По условию задачи газ последовательно проходит несколько состояний, участвуя в трех различных процессах. Для удобства решения задачи изобразим графики этих процессов, например, на диаграмме $p-V$.

Запишем уравнения изотермического, изохорического и изобарического процессов согласно обозначениям, принятым на рисунке:

– изотермический процесс 1–2 (закон Бойля – Мариотта):

$$p_1 V_1 = p_2 V_2;$$

– изохорический процесс 2–3 (закон Шарля):

$$p_2/T_2 = p_3/T_3;$$

– изобарический процесс 3–4 (закон Гей-Люссака):

$$V_3/T_3 = V_4/T_4.$$

Поскольку по условию задачи $V_3 = V_2$, $T_2 = T_1$ и $p_3 = \frac{1}{2} p_2$, то

$$T_4 = T_3 \frac{V_4}{V_3} = T_2 \frac{p_3}{p_2} \frac{V_4}{V_2} = \frac{T_1}{2} \frac{V_4}{V_2} = 300 \text{ К.}$$

Ответ: $T_4 = \frac{T_1}{2} \frac{V_4}{V_2} = 300 \text{ К.}$

2. Идеальный газ расширили от объема $V_1 = 2$ л до объема $V_2 = 4$ л так, что его давление изменялось в зависимости от объема, занимаемого газом, по закону $p = \alpha V$, где α – положительная постоянная. Затем давление газа уменьшили изотермически до первоначального значения. Определите объем газа в конечном состоянии.

Решение

Для решения задачи поступим таким же образом, как при решении задачи № 1 – изобразим на диаграмме $p-V$ графики процессов, в которых участвовал газ.

В отличие от задачи №1 здесь первый этап расширения газа протекал не по изопроцессу. В случаях когда изменение состояния газа происходит не по законам изопроцессов, наряду с уравнениями состояния газа следует использовать уравнение процесса (то есть зависимость между параметрами состояния в данном процессе), записав его в начальном и конечном состояниях газа.

Запишем уравнение Менделеева – Клапейрона в начале и в конце процесса расширения 1–2 и уравнение, выражающее закон Бойля – Мариотта, для изотермического процесса 2–3 согласно обозначениям, принятым на рисунке:

$$p_1 V_1 = \nu R T_1; \quad p_2 V_2 = \nu R T_2; \quad p_2 V_2 = p_1 V_3.$$

Дополнив эти уравнения уравнением процесса 1–2 в виде

$$p_1 = \alpha V_1; \quad p_2 = \alpha V_2,$$

получим

$$V_3 = \frac{p_2 V_2}{p_1} = \frac{\alpha V_2 V_2}{\alpha V_1} = \frac{V_2^2}{V_1} = 8 \text{ л.}$$

Ответ: $V_3 = V_2^2/V_1 = 8 \text{ л.}$

3. Гелий массой $m = 20 \text{ г}$ переводят из состояния 1, которому соответствует объем $V_1 = 32 \text{ л}$ и давление $p_1 = 4,1 \text{ атм}$, в состояние 2, где $V_2 = 9 \text{ л}$ и $p_2 = 15,5 \text{ атм}$. Какой наибольшей температуры достигает газ в этом процессе, если на диаграмме $p-V$ зависимость давления газа от объема изображается прямой линией? Молярная масса гелия $\mu = 4 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$.

Решение

Каждой точке на графике зависимости давления газа от занимаемого им объема соответствует определенное значение температуры. Графически состояние, в котором температура газа максимальна, можно определить, построив семейство изотерм. При этом изотерма, соответствующая наибольшей температуре газа в процессе (очевидно, что на диаграмме $p-V$ прямая, характеризующая линейную зависимость давления газа от объема, должна быть касательной к ней; см. рисунок), определит давление p_m и объем V_m , при которых температура максимальна.

Аналитически значения p_m и V_m легко найти, исследовав на экстремум зависимость температуры газа от давления или объема.

Поскольку давление газа в процессе сжатия 1–2 зависит от объема линейно

$$p = \alpha V + \beta, \tag{1}$$

то с учетом (1) уравнение Менделеева – Клапейрона

$$pV = \nu RT$$

можно записать в виде

$$(\alpha V + \beta)V = \nu RT.$$

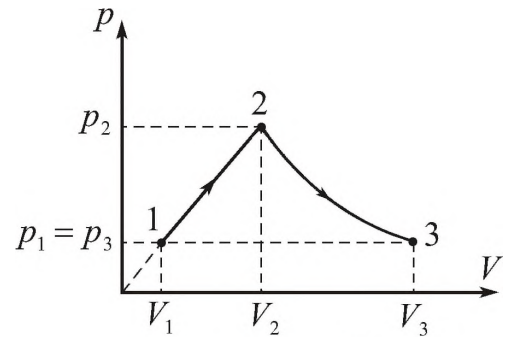


Рис. к задаче № 2

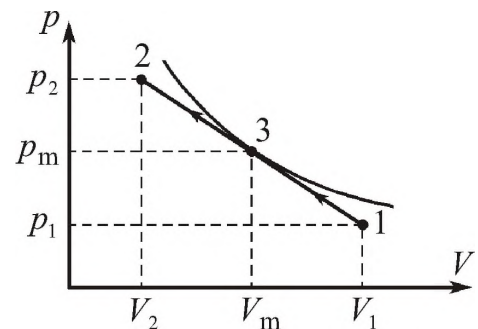


Рис. к задаче № 3

Отсюда получим зависимость температуры газа от занимаемого им объема

$$T = \frac{\alpha}{\nu R} V^2 + \frac{\beta}{\nu R} V, \quad (2)$$

которую исследуем на экстремум:

$$\frac{dT}{dV} = \frac{2\alpha}{\nu R} V + \frac{\beta}{\nu R}; \quad 2\alpha V_m + \beta = 0; \quad V_m = -\frac{\beta}{2\alpha}. \quad (3)$$

Подставив полученное значение объема V_m в (1), найдем давление газа, соответствующее данному объему:

$$p_m = \alpha V_m + \beta = -\alpha \frac{\beta}{2\alpha} + \beta = \frac{\beta}{2}.$$

Так как зависимость $T(V)$ имеет только один экстремум, то без дальнейшего исследования функции (2) ясно, что значения объема V_m и давления p_m соответствуют состоянию газа с максимальной температурой

$$T_{\max} = \frac{\alpha}{\nu R} V_m^2 + \frac{\beta}{\nu R} V_m = \frac{\beta^2}{4\alpha\nu R} - \frac{\beta^2}{2\alpha\nu R} = -\frac{\beta^2}{4\alpha\nu R}. \quad (4)$$

Записав уравнение процесса (1) в начальном и конечном состояниях газа

$$p_1 = \alpha V_1 + \beta; \quad p_2 = \alpha V_2 + \beta,$$

найдем значения коэффициентов α и β :

$$\alpha = \frac{p_1 - p_2}{V_1 - V_2}; \quad \beta = \frac{p_2 V_1 - p_1 V_2}{V_1 - V_2}.$$

Следовательно,

$$T_{\max} = -\frac{(p_2 V_1 - p_1 V_2)^2}{4\nu R (p_1 - p_2)(V_1 - V_2)} = \frac{\mu (p_2 V_1 - p_1 V_2)^2}{4mR(p_2 - p_1)(V_1 - V_2)} \approx 481 \text{ К},$$

где учтено, что $\nu = m/\mu$.

Решение данной задачи можно упростить, если заметить, что зависимость (2) температуры от объема имеет вид параболы, координаты вершины которой

$$V_{\text{верш}} = -\frac{\beta}{2\alpha}; \quad T_{\text{верш}} = \frac{\alpha}{\nu R} V_{\text{верш}}^2 + \frac{\beta}{\nu R} V_{\text{верш}} = -\frac{\beta^2}{4\alpha\nu R}$$

совпадают с выражениями (3) и (4).

Ответ: $T_{\max} = \frac{\mu (p_2 V_1 - p_1 V_2)^2}{4mR(p_2 - p_1)(V_1 - V_2)} \approx 481 \text{ К}.$

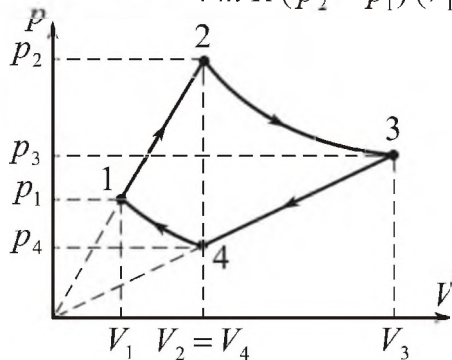


Рис. 1 к задаче № 4

4. Идеальный газ совершает циклический процесс 1–2–3–4–1, представленный на рисунке. Участки 1–2 и 3–4 лежат на прямых, проходящих через начало координат, участки 2–3 и 4–1 – изотермы. Определите объем газа в состоянии 3, если $V_1 = 4$ л, $V_2 = V_4 = 6$ л. Изобразите этот циклический процесс на графике зависимости объема газа от температуры.

Решение

Если закон изменения параметров газа задан графически, следует записать уравнение состояния или уравнение Менделеева – Клапейрона в начале и конце каждого из процессов. Если газ менял свое состояние согласно какому-либо из изопро-

цессов, то вместо уравнений состояния можно использовать уравнение, выражающее закон Бойля–Мариотта, Гей-Люссака или Шарля. Если процесс не является изопроцессом, то следует записать уравнение процесса (то есть зависимость между параметрами состояния в данном процессе) в виде математического уравнения, которое затем использовать в качестве дополнительного условия (это может быть уравнение прямой, параболы и т. п. в переменных $p-V$, $p-T$ или $V-T$). Если при этом требуется в таком уравнении перейти от одних параметров состояния к другим, то нужно воспользоваться уравнением Менделеева – Клапейрона и исключить «лишний» параметр.

Так как процессы 1–2 и 3–4 изображаются линейными зависимостями давления от объема вида $p = \alpha V$, то

$$p_1 = \alpha_1 V_1; \quad p_2 = \alpha_1 V_2; \quad p_3 = \alpha_2 V_3; \quad p_4 = \alpha_2 V_4$$

и в указанных процессах

$$p_1/V_1 = p_2/V_2; \quad p_3/V_3 = p_4/V_4. \quad (1)$$

По условию задачи кривые 2–3 и 4–1 изотермы, поэтому на основании закона Бойля – Мариотта

$$p_2 V_2 = p_3 V_3; \quad p_1 V_1 = p_4 V_4. \quad (2)$$

Учитывая, что $V_4 = V_2$, из системы уравнений (1)–(2) получим

$$V_3 = V_4 \frac{p_3}{p_4} = V_4 \frac{p_2 V_2}{p_4 V_3} = V_4 \frac{p_1 V_2^2 V_4}{p_1 V_1^2 V_3} = \frac{V_2^4}{V_1^2 V_3}.$$

Следовательно,

$$V_3 = V_2^2/V_1 = 9 \text{ л.}$$

На диаграмме $V-T$ процессы 1–2 и 3–4 будут иметь вид парабол, ветви которых вытянуты вдоль оси температур. В этом легко убедиться, подставив давление из уравнения процесса

$$p = \alpha V$$

в уравнение Менделеева – Клапейрона:

$$\alpha V^2 = \nu R T; \quad V = \sqrt{\nu R T/\alpha}.$$

Так как на диаграмме $p-V$ прямой 1–2 соответствует большее значение коэффициента α , чем прямой 3–4, то на диаграмме $V-T$ график процесса 1–2 будет расположен ближе к оси температур, чем график процесса 3–4 (см. рис. 2).

Ответ: $V_3 = V_2^2/V_1 = 9$ л; рис. 2.

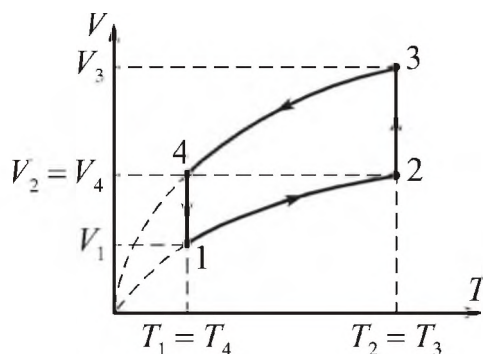


Рис. 2 к задаче № 4

5. Плотность смеси водорода и азота при температуре $t = 47^\circ\text{C}$ и давлении $p = 2$ атм равна $\rho = 0,3$ г/л. Определите концентрацию молекул водорода в смеси. Молярная масса водорода $\mu_1 = 2 \cdot 10^{-3}$ кг/моль, азота – $\mu_2 = 28 \cdot 10^{-3}$ кг/моль.

Решение

Решение задач на смеси газов практически не отличается от задач с одним газом – все действия следует проделать для каждого компонента смеси, а результирующее давление смеси определить с помощью закона Дальтона.

Для смеси газов справедлив закон Дальтона:

$$p = p_1 + p_2, \quad (1)$$

где p_1, p_2 – парциальные давления водорода и азота, которые могут быть определены из уравнений состояния

$$p_1 = n_1 k T; \quad p_2 = n_2 k T, \quad (2)$$

где n_1, n_2 – концентрации соответствующих газов.

Сложив уравнения (2) с учетом закона Дальтона (1), получим

$$p = (n_1 + n_2) k T. \quad (3)$$

Плотность смеси газов

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m_1 + m_2}{V} = \frac{m_1}{V} + \frac{m_2}{V} = \rho_1 + \rho_2, \quad (4)$$

где m_1, m_2, ρ_1, ρ_2 – массы и плотности водорода и азота в данной смеси.

Учитывая, что концентрация любого газа

$$n = \frac{N}{V} = \frac{m}{\mu} \frac{N_A}{V} = \frac{\rho}{\mu} N_A,$$

выразим плотности газов через их концентрации:

$$\rho_1 = \frac{n_1 \mu_1}{N_A}; \quad \rho_2 = \frac{n_2 \mu_2}{N_A}. \quad (5)$$

Подставив соотношения (5) в (4), находим

$$\rho = \frac{n_1 \mu_1}{N_A} + \frac{n_2 \mu_2}{N_A}. \quad (6)$$

Решив систему уравнений (3), (6), получим:

$$n_2 = \frac{p}{k T} - n_1; \quad \rho = \frac{n_1 \mu_1}{N_A} + \frac{(p/k T - n_1) \mu_2}{N_A} = n_1 \frac{\mu_1 - \mu_2}{N_A} + \frac{p \mu_2}{k T N_A};$$

$$n_1 = \frac{N_A (p \mu_2 / R T - \rho)}{\mu_2 - \mu_1} \approx 4,18 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3},$$

где учтено, что $k N_A = R$.

Ответ: $n_1 = \frac{N_A (p \mu_2 / R T - \rho)}{\mu_2 - \mu_1} \approx 4,18 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$.

6. Закрытый с обоих торцов горизонтальный цилиндрический сосуд разделен подвижным поршнем, не проводящим тепло, на две части, объемы которых относятся как один к двум. Температуры газа в обеих частях одинаковы и равны $T_0 = 300 \text{ К}$. До какой температуры нужно нагреть газ в сосуде меньшего объема, чтобы отношение объемов изменилось на обратное? Трения нет.

Решение

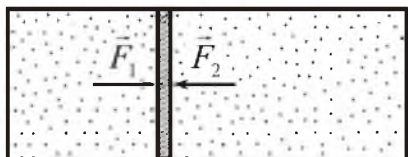


Рис. 1 к задаче № 6

Рассмотрим горизонтальный цилиндр с газом, который разделен подвижным поршнем на две части (см. рис. 1). Если трения нет, то слева на поршень действует сила давления $F_1 = p_1 S$, а справа – сила давления $F_2 = p_2 S$ (где p_1 и p_2 – давления газа в левой и правой частях сосуда соответственно; S – площадь поперечного сечения поршня). В положении равновесия поршня

$$F_1 = F_2, \quad \text{или} \quad p_1 = p_2, \quad (1)$$

то есть в горизонтальном сосуде с поршнем давления газа по обе стороны от поршня одинаковы.

Так как сила давления газа направлена перпендикулярно поверхности, с которой газ соприкасается, выражение (1) останется справедливым для поршня любой формы.

Обратимся к нашей задаче.

В начальном положении поршень неподвижен, и давления газа по обе стороны от поршня одинаковы и равны p_1 (рис. 2, а).

В результате нагревания газа в сосуде меньшего объема будет расти также его давление. Это приведет к движению поршня. При конечной температуре $T > T_0$ в новом положении равновесия поршня давления по обе стороны от него будут одинаковы и равны p_2 (рис. 2, б).

Запишем уравнение Менделеева – Клапейрона для газа в обеих частях сосуда в начальном и конечном состояниях:

$$p_1 \frac{1}{3} V = \nu_1 R T_0; \quad p_1 \frac{2}{3} V = \nu_2 R T_0; \quad p_2 \frac{2}{3} V = \nu_1 R T; \quad p_2 \frac{1}{3} V = \nu_2 R T,$$

где ν_1, ν_2 – количества газа в первоначально меньшем и большем объемах соответственно.

Следовательно,

$$\nu_2 / \nu_1 = 2; \quad T / T_0 = 2 \nu_2 / \nu_1; \quad T = 4 T_0 = 1200 \text{ К.}$$

Ответ: $T = 4 T_0 = 1200 \text{ К.}$

7. В вертикальном открытом сверху цилиндре находится в равновесии тонкий поршень массой $m = 2 \text{ кг}$. При этом объемы воздуха в верхней и нижней частях одинаковы. Сосуд герметически закрывают и переворачивают вверх дном. На какое расстояние сместится поршень? Высота сосуда $2h = 60 \text{ см}$, площадь поперечного сечения цилиндра и поршня $S = 20 \text{ см}^2$, атмосферное давление $p_0 = 10^5 \text{ Па}$. Трения нет, температуру считать постоянной.

Решение

Рассмотрим закрытый вертикальный цилиндрический сосуд с газом, который разделен подвижным поршнем на две части (рис. 1). При отсутствии трения в положении равновесия на поршень действуют сила тяжести поршня $m \bar{g}$ и силы давления над поршнем $F_1 = p_1 S$ и под поршнем $F_2 = p_2 S$ (где p_1 и p_2 – давления над и под поршнем соответственно; S – площадь поперечного сечения поршня), направленные так, как показано на рисунке. При этом указанные силы уравновешивают друг друга:

$$m g + F_1 = F_2, \quad \text{или} \quad m g + p_1 S = p_2 S.$$

Следовательно, давление под поршнем

$$p_2 = p_1 + \frac{m g}{S}, \quad (1)$$

то есть в вертикальном сосуде с поршнем давление газа под поршнем равно сумме давления газа над поршнем и давления поршня. Очевидно, если сосуд сверху от-

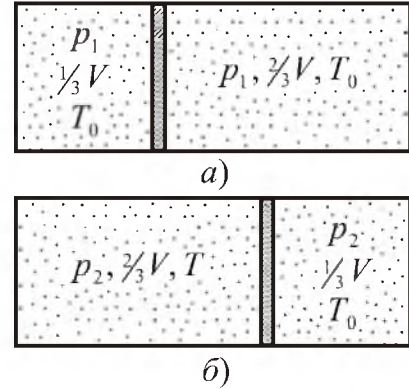


Рис. 2 к задаче №6

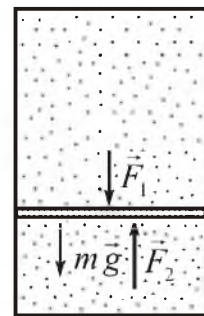


Рис. 1 к задаче №7

крыт, то при нагревании или охлаждении газа под поршнем его давление меняться не будет.

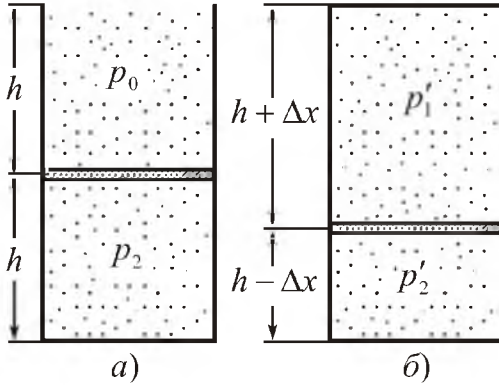


Рис. 2 к задаче №7

Обратимся к нашей задаче.

В исходном положении сосуда (рис. 2, а) давление воздуха под поршнем

$$p_2 = p_0 + \frac{m g}{S} \quad (2)$$

Поскольку в начальном положении давление под поршнем больше давления над поршнем, то после того, как сосуд герметически закрыли и перевернули вверх дном, поршень сместится вниз (рис. 2, б) и давление под поршнем станет равным

$$p_2' = p_1' + \frac{m g}{S} \quad (3)$$

где p_1' , p_2' – давления над и под поршнем соответственно.

Так как температура воздуха в обеих частях сосуда не менялась, то, записав закон Бойля – Мариотта в виде

$$p_0 h S = p_2' (h - \Delta x) S; \quad p_2 h S = p_1' (h + \Delta x) S$$

(где Δx – расстояние, на которое опустится поршень), с учетом (2)–(3) получим:

$$p_0 h = \left\{ p_1' + \frac{m g}{S} \right\} (h - \Delta x); \quad \left\{ p_0 + \frac{m g}{S} \right\} h = p_1' (h + \Delta x). \quad (4)$$

Выразив в обоих уравнениях (4) давление p_1'

$$p_1' = \frac{p_0 h}{(h - \Delta x)} - \frac{m g}{S}; \quad p_1' = \frac{(p_0 S + m g) h}{(h + \Delta x) S},$$

получим

$$\frac{p_0 h}{(h - \Delta x)} - \frac{m g}{S} = \frac{(p_0 S + m g) h}{(h + \Delta x) S}.$$

Отсюда находим:

$$m g \Delta x^2 + (2 p_0 S + m g) h \Delta x - 2 m g h^2 = 0;$$

$$\Delta x = h \frac{\sqrt{(2 p_0 S + m g)^2 + 8 m^2 g^2} - (2 p_0 S + m g)}{2 m g} \approx 2,84 \text{ см.}$$

Ответ: $\Delta x = h \frac{\sqrt{(2 p_0 S + m g)^2 + 8 m^2 g^2} - (2 p_0 S + m g)}{2 m g} \approx 2,84 \text{ см.}$

8. В вертикальной запаянной снизу тонкой трубке длиной $2h$ в верхней половине находится столбик ртути, а в нижней – воздух при температуре T_0 . До какой минимальной температуры нужно нагреть воздух, чтобы он вытеснил всю ртуть? Внешнее давление равно $H_0 = h$ мм рт. ст.

Решение

Рассмотрим тонкую трубку с газом, которая разделена на две части столбиком жидкости плотностью ρ и высотой h . Очевидно, если трубка расположена горизонтально, то в положении равновесия столбика жидкости давления газа по обе сторо-

ны от него одинаковы. Если трубка расположена вертикально, то столбик жидкости можно рассматривать как поршень массой $m = \rho h S$ (S – площадь поперечного сечения трубки). Следовательно, давление газа под столбиком жидкости (см. решение задачи №7)

$$p_2 = p_1 + \rho g h,$$

где p_1 – давление газа над столбиком жидкости.

Обратимся к нашей задаче.

Поскольку трубка сверху открыта, то давление воздуха над столбиком ртути будет оставаться постоянным и равным $p_0 = \rho g H_0$, где ρ – плотность ртути.

При нагревании воздуха его давление под столбиком ртути будет расти, что приведет к постепенному вытеснению ртути и уменьшению ее давления на газ в нижней части трубки.

Выясним, как меняется высота столбика ртути при изменении температуры воздуха.

Запишем уравнение Менделеева – Клапейрона для воздуха при температурах T_0 и $T_x > T_0$ (рис. 1):

$$p_1 V_1 = \nu R T_0; \quad p_2 V_2 = \nu R T_x,$$

где $p_1 = p_0 + \rho g h$, $V_1 = h S$ – давление воздуха под столбиком ртути и его объем при температуре T_0 ; $p_2 = p_0 + \rho g (h - x)$, $V_2 = (h + x) S$ – давление воздуха под столбиком ртути и его объем при температуре T_x ; S – площадь поперечного сечения трубки.

Следовательно,

$$(p_0 + \rho g h) h S = \nu R T_0; \quad [p_0 + \rho g (h - x)] (h + x) S = \nu R T_x.$$

Отсюда получим:

$$\frac{(p_0 + \rho g h) h}{T_0} = \frac{[p_0 + \rho g (h - x)] (h + x)}{T_x}; \quad T_x = \frac{[p_0 + \rho g (h - x)] (h + x) T_0}{(p_0 + \rho g h) h}. \quad (1)$$

Учитывая связь единиц измерения давления в [Па] и в [мм рт. ст.] $p_0 = \rho g H_0$, выражение (1) с учетом условия задачи ($H_0 = h$) запишем в виде

$$T_x = \frac{(h + h - x)(h + x) T_0}{(h + h) h} = \frac{(2h - x)(h + x) T_0}{2h^2} = -\frac{T_0}{2h^2} x^2 + \frac{T_0}{2h} x + T_0. \quad (2)$$

Проанализируем выражение (2), построив график $T(x)$, который представляет собой параболу, ветви которой направлены вниз, а координаты вершины

$$x_m = \frac{1}{2} h;$$

$$T_m = -\frac{T_0}{2h^2} x_m^2 + \frac{T_0}{2h} x_m + T_0 = \frac{9}{8} T_0.$$

Как видим из рис. 2, при изменении x от нуля до h температура воздуха под столбиком ртути достигнет максимального значения при $x = x_m$. Очевидно, что температура T_m и есть искомая минимальная температура, до которой надо нагреть воздух, чтобы он вытеснил всю ртуть.

Ответ: $T_{\min} = \frac{9}{8} T_0$.

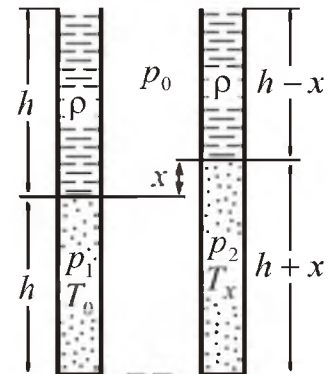


Рис. 1 к задаче №8

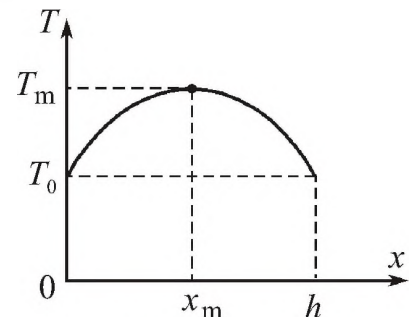


Рис. 2 к задаче №8

9. Один моль азота находится в сосуде объемом $V = 1$ л. Зная постоянные Ван-дер-Ваальса для азота ($a = 0,135 \text{ Па} \cdot \text{м}^6/\text{моль}^2$; $b = 3,86 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$), определите:

- 1) температуру, при которой ошибка в давлении, определяемом уравнением состояния идеального газа, составляет $\eta = 10\%$ по сравнению с давлением согласно уравнению Ван-дер-Ваальса;
- 2) давление газа при этой температуре.

Решение

Рассматривая азот как идеальный газ, найдем давление газа с помощью уравнения Менделеева – Клапейрона:

$$p = \frac{\nu R T}{V}.$$

Если газ считать реальным, то его давление можно найти из уравнения Ван-дер-Ваальса:

$$\left\{ p' + \nu^2 \frac{a}{V^2} \right\} (V - \nu b) = \nu R T; \quad p' = \frac{\nu R T}{V - \nu b} - \nu^2 \frac{a}{V^2}.$$

Очевидно, что давление p' , рассчитанное по уравнению Ван-дер-Ваальса, будет меньше давления p , вычисленного по уравнению Менделеева – Клапейрона:

$$p = (1 + \eta) p'; \quad \frac{\nu R T}{V} = (1 + \eta) \left\{ \frac{\nu R T}{V - \nu b} - \nu^2 \frac{a}{V^2} \right\},$$

где $\eta = 0,1$.

Отсюда находим температуру газа

$$R T \left\{ \frac{1}{V - \nu b} - \frac{1}{(1 + \eta) V} \right\} = \nu \frac{a}{V^2}; \quad T = \frac{\nu a (1 + \eta) (V - \nu b)}{(\eta V + \nu b) R V} \approx 125,13 \text{ К}$$

и его давление

$$p = \nu^2 a \frac{\nu^2 a (1 + \eta)}{(\eta V + \nu b) V} - \frac{\nu^2 a}{V^2} = \nu^2 a \left\{ \frac{(1 + \eta)}{(\eta V + \nu b) V} - \frac{1}{V^2} \right\} = \frac{\nu^2 a (V - \nu b)}{(\eta V + \nu b) V^2} \approx 9,34 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

Ответ: 1) $T = \frac{\nu a (1 + \eta) (V - \nu b)}{(\eta V + \nu b) R V} \approx 125,13 \text{ К}$; 2) $p = \frac{\nu^2 a (V - \nu b)}{(\eta V + \nu b) V^2} \approx 9,34 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

10. Один моль газа находится в критическом состоянии. Во сколько раз изменится давление газа, если при постоянной температуре увеличить объем газа до значения $V = 3V_K$?

Решение

Понятие «критические параметры» относится только к реальным газам.

Запишем уравнение Ван-дер-Ваальса для двух состояний одного моля газа при неизменной температуре, равной критической:

$$\left\{ p_K + \frac{a}{V_K^2} \right\} (V_K - b) = R T_K; \quad \left\{ p + \frac{a}{9 V_K^2} \right\} (3 V_K - b) = R T_K,$$

где критические параметры

$$p_K = \frac{a}{27 b^2}; \quad V_K = 3 b; \quad T_K = \frac{8 a}{27 b R}.$$

Следовательно,

$$\left\{ p_{\text{к}} + \frac{a}{V_{\text{к}}^2} \right\} (V_{\text{к}} - b) = \left\{ p + \frac{a}{9V_{\text{к}}^2} \right\} (3V_{\text{к}} - b);$$

$$\left\{ \frac{a}{27b^2} + \frac{a}{9b^2} \right\} (3b - b) = \left\{ p + \frac{a}{81b^2} \right\} (9b - b); \quad p = \frac{2a}{81b^2};$$

$$\frac{p_{\text{к}}}{p} = \frac{a}{27b^2} : \frac{2a}{81b^2} = 1,5.$$

Отметим, что при изотермическом увеличении объема идеального газа в три раза его давление уменьшается также в три раза.

Ответ: уменьшится в $n = 1,5$ раза.

Задачи для самостоятельного решения

9.1. Идеальный газ, находящийся в объеме $V_1 = 2$ л при температуре $t_1 = 127^\circ\text{C}$, имеет давление $p_1 = 4 \cdot 10^5$ Па. Этот газ сначала изотермически сжимают, затем изохорически охлаждают до температуры $t_3 = 73^\circ\text{C}$ и далее изотермически доводят его объем до $V_4 = 1$ л. Определите давление газа в конечном состоянии.

9.2. Идеальный газ расширили от объема $V_1 = 2$ л до объема $V_2 = 4$ л так, что его температура изменялась в зависимости от объема по закону $T = \alpha V^2$, где α – положительная постоянная. Во сколько раз изменилось давление газа?

9.3. Определите минимальное давление, которое может иметь $\nu = 1$ моль идеального газа в процессе, в котором температура изменялась в зависимости от объема по закону $T = T_0 + \alpha V^2$, где α и T_0 – известные положительные постоянные. Каковы температура и объем газа при этом давлении?

9.4. Идеальный газ совершает циклический процесс 1–2–3–1, представленный на рисунке. Температуры газа в состояниях 1 и 3 равны соответственно $T_1 = 300$ К и $T_3 = 400$ К. Определите температуру газа в состоянии 2.

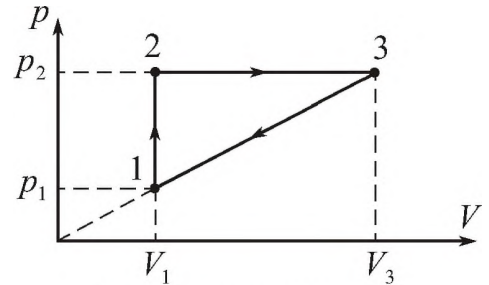


Рис. к задаче №9.4

9.5. Концентрация атомов гелия в смеси гелия и азота при нормальных условиях (давлении $p_0 = 10^5$ Па и температуре $t_0 = 0^\circ\text{C}$) равна $n_1 = 1,6 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$. Определите плотность данной смеси газов. Молярная масса гелия $\mu_1 = 4 \cdot 10^{-3}$ кг/моль, азота – $\mu_2 = 28 \cdot 10^{-3}$ кг/моль.

9.6. Закрытый с торцов горизонтальный цилиндр, заполненный воздухом, разделен на три равные части двумя закрепленными поршнями. Давления в каждой из частей сосуда $p_1 = 1$ атм, $p_2 = 2$ атм, $p_3 = 3$ атм. Поршни освобождают. Определите давление, которое установится во всех частях сосуда после прекращения движения поршней. Трения нет, температуру считать постоянной.

9.7. В закрытом вертикальном цилиндрическом сосуде находится в равновесии тяжелый поршень. Над поршнем и под ним находятся одинаковые количества идеального газа при равных температурах. Отношение объема газа над поршнем к объему газа под поршнем равно трем. Каким будет отношение этих объемов, если температуру газа в обеих частях сосуда увеличить в два раза? Трения нет.

9.8. Пустая гильза представляет собой тонкостенный закрытый с одного торца цилиндр. Гильзу опускают вверх дном на поверхность воды. При какой минимальной массе гильзы она будет плавать в равновесии, полностью погрузившись в воду? Высота гильзы $h = 40$ см, площадь поперечного сечения $S = 30$ см². Плотность воды $\rho = 10^3$ кг/м³, атмосферное давление $p_0 = 10^5$ Па. Температуру считать постоянной.

9.9. Один моль углекислого газа находится в сосуде объемом $V = 0,5$ л при температуре $T = 300$ К. Определите относительную погрешность, которая будет допущена при вычислении давления, если вместо уравнения Ван-дер-Ваальса воспользоваться уравнением Менделеева – Клапейрона. Постоянные Ван-дер-Ваальса для углекислого газа равны $a = 0,361$ Па·м⁶/моль², $b = 4,28 \cdot 10^{-5}$ м³/моль.

9.10. Один моль газа находится при критических параметрах. Во сколько раз увеличится давление газа, если его температуру изохорно увеличить в два раза?

Тесты

1. Молярная масса некоторого вещества в жидком агрегатном состоянии равна $\mu = 48 \cdot 10^{-3}$ кг/моль, его плотность – $\rho = 800$ кг/м³. Одна молекула занимает объем, примерно равный ...

- | | |
|--|--|
| А. $V_1 \approx 10^{-28}$ м ³ | Б. $V_1 \approx 6 \cdot 10^{-25}$ м ³ |
| В. $V_1 \approx 6,4 \cdot 10^{-23}$ м ³ | Г. $V_1 \approx 2,8 \cdot 10^{-20}$ м ³ |

2. Молярная масса углерода $\mu_1 = 12 \cdot 10^{-3}$ кг/моль, кислорода – $\mu_2 = 32 \cdot 10^{-3}$ кг/моль. Определите количество атомов, содержащихся в $m = 1$ г углекислого газа CO₂.

- | | |
|-----------------------------------|-----------------------------------|
| А. $N \approx 1,37 \cdot 10^{22}$ | Б. $N \approx 2,73 \cdot 10^{22}$ |
| В. $N \approx 4,1 \cdot 10^{22}$ | Г. $N \approx 1,37 \cdot 10^{23}$ |

3. Какое количество вещества содержится в $m = 48$ г кислорода, если треть его молекул распалась на атомы? Молярная масса кислорода $\mu = 32 \cdot 10^{-3}$ кг/моль.

Ответ: _____ моль

4. Молярная масса углекислого газа $\mu = 44 \cdot 10^{-3}$ кг/моль. Какова концентрация молекул этого газа при плотности $\rho = 1$ кг/м³?

- | | |
|---|---|
| А. $n \approx 1,37 \cdot 10^{25}$ м ⁻³ | Б. $n \approx 2,73 \cdot 10^{26}$ м ⁻³ |
| В. $n \approx 4,1 \cdot 10^{24}$ м ⁻³ | Г. $n \approx 1,37 \cdot 10^{27}$ м ⁻³ |

5. Средняя кинетическая энергия атомов неона при некоторых условиях равна $\langle \varepsilon \rangle = 1,2 \cdot 10^{-20}$ Дж. Какова температура газа?

- | | |
|----------------------|----------------------|
| А. $T \approx 320$ К | Б. $T \approx 410$ К |
| В. $T \approx 520$ К | Г. $T \approx 580$ К |

6. Средняя квадратичная скорость молекул некоторого газа при температуре $T = 296$ К равна $v_{\text{ср. кв}} = 480$ м/с. Сколько молекул содержится в $m = 10$ г этого газа?

- | | |
|----------------------------------|----------------------------------|
| А. $N \approx 1,9 \cdot 10^{23}$ | Б. $N \approx 2,6 \cdot 10^{19}$ |
| В. $N \approx 3,3 \cdot 10^{26}$ | Г. $N \approx 3,8 \cdot 10^{23}$ |

7. Средняя кинетическая энергия $N = 10^{20}$ атомов гелия при температуре $t = 30^\circ\text{C}$ приближенно равна ...

- | | |
|---|---|
| А. $\langle E_k \rangle \approx 0,209$ Дж | Б. $\langle E_k \rangle \approx 0,627$ Дж |
| В. $\langle E_k \rangle \approx 0,062$ Дж | Г. $\langle E_k \rangle \approx 0,021$ Дж |

8. Один литр идеального газа при температуре $t = 0^\circ\text{C}$ и давлении $p = 10^5$ Па имеет массу $m = 0,0894$ г. Какой это газ?
- А. Водород H_2 Б. Гелий He
 В. Азот N_2 Г. Кислород O_2
9. Объем идеального газа изотермически уменьшили в 4 раза. Давление газа при этом ...
- А. Увеличилось в 2 раза Б. Увеличилось в 4 раза
 В. Уменьшилось в 2 раза Г. Уменьшилось в 4 раза
10. Водород в количестве $\nu = 1$ моль, находящийся при давлении $p = 83$ кПа, изобарно нагрели от $T_1 = 400$ К до $T_2 = 500$ К. Объем газа при этом ...
- А. Увеличился в $n = 2,5$ раза Б. Уменьшился в $n = 1,25$ раза
 В. Уменьшился на $\Delta V = 10$ л Г. Увеличился на $\Delta V = 0,01$ м³
11. Давление идеального газа после нагревания в закрытом сосуде увеличилось в 16 раз. Во сколько раз изменилась средняя квадратичная скорость его молекул?
- А. Увеличилась в 2 раза Б. Увеличилась в 4 раза
 В. Увеличилась в 8 раз Г. Увеличилась в 16 раз
12. При расширении идеального газа его объем увеличился в 2 раза, а температура уменьшилась в 2 раза. Как при этом изменилось давление газа?
- А. Уменьшилось в 2 раза Б. Увеличилось в 2 раза
 В. Уменьшилось в 4 раза Г. Не изменилось
13. Объем идеального газа увеличился в 2 раза. Как изменилась температура газа, если процесс расширения протекал по закону $pV^2 = \text{const}$?
- А. Уменьшилась в 2 раза Б. Увеличилась в 2 раза
 В. Увеличилась в 4 раза Г. Не изменилась
14. В сосуде находятся $m_1 = 8$ г кислорода и $m_2 = 7$ г азота. Молярная масса кислорода $\mu_1 = 32 \cdot 10^{-3}$ кг/моль, азота – $\mu_2 = 28 \cdot 10^{-3}$ кг/моль. Определите молярную массу смеси.
- А. $\mu_{\text{см}} = 15 \cdot 10^{-3}$ кг/моль Б. $\mu_{\text{см}} = 30 \cdot 10^{-3}$ кг/моль
 В. $\mu_{\text{см}} = 44 \cdot 10^{-3}$ кг/моль Г. $\mu_{\text{см}} = 60 \cdot 10^{-3}$ кг/моль
15. В сосуде объемом $V = 1$ л находится кислород массой $m_1 = 10$ г и гелий массой $m_2 = 5$ г. Давление смеси $p = 4$ МПа. Определите температуру смеси. Молярная масса кислорода $\mu_1 = 32 \cdot 10^{-3}$ кг/моль, гелия – $\mu_2 = 4 \cdot 10^{-3}$ кг/моль.
- А. $T \approx 287$ К Б. $T \approx 308$ К
 В. $T \approx 323$ К Г. $T \approx 416$ К
16. Сосуд объемом $V_1 = 4$ л, содержащий идеальный газ при давлении $p_1 = 1,2$ атм, соединили короткой тонкой трубкой с пустым сосудом объемом $V_2 = 2$ л. Считая температуру постоянной, определите установившееся давление газа в сосудах.
- Ответ: _____ кПа
17. В закрытом сосуде находится азот при температуре $T_1 = 400$ К и давлении $p_1 = 40$ кПа. Газ нагревают до температуры $T_2 = 10^3$ К, при которой молекулы азота полностью распались на атомы. Определите конечное давление в сосуде.
- Ответ: _____ кПа

18. Равные количества идеальных газов находятся в разных сосудах при давлениях $p_1 = 30$ кПа и $p_2 = 60$ кПа. Сосуды соединили короткой тонкой трубкой. Считая температуру постоянной, определите установившееся давление в сосудах.

А. $p = 40$ кПа

Б. $p = 45$ кПа

В. $p = 50$ кПа

Г. $p = 90$ кПа

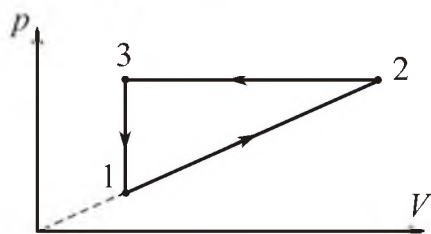


Рис. к тесту №19

19. На рисунке представлен циклический процесс 1–2–3–1, совершаемый идеальным газом. Определите температуру газа в состоянии 2, если в состоянии 1 температура газа равна $T_0 = 300$ К, а отношение максимального и минимального давлений в цикле $p_{\max}/p_{\min} = 2$.

Ответ: _____ К

20. В закрытом с обоих торцов горизонтальном цилиндре может скользить без трения тонкий поршень. С одной стороны от поршня находится аммиак, а с другой стороны – углекислый газ. Массы и температуры газов одинаковы. Какую часть объема цилиндра занимает аммиак? Молярная масса аммиака $\mu_1 = 17 \cdot 10^{-3}$ кг/моль, углекислого газа – $\mu_2 = 44 \cdot 10^{-3}$ кг/моль.

А. $\alpha \approx 0,14$

Б. $\alpha \approx 0,28$

В. $\alpha \approx 0,36$

Г. $\alpha \approx 0,72$

21. В вертикальном открытом сверху цилиндрическом сосуде поперечным сечением $S = 50$ см² на высоте $h = 50$ см от дна находится в равновесии поршень массой $m = 5$ кг. Определите количество воздуха под поршнем. Температура воздуха $T = 300$ К, атмосферное давление $p_0 = 10^5$ Па.

А. $\nu \approx 0,11$ моль

Б. $\nu \approx 1,1$ моль

В. $\nu \approx 11,1$ моль

Г. $\nu \approx 110$ моль

22. Какое давление больше – ван-дер-ваальсовского газа или идеального газа?

А. Одинаковы

Б. Ван-дер-ваальсовского газа

В. Идеального газа

Г. Ответ зависит от конкретного газа

23. Считая газ реальным, определите, при какой температуре $\nu = 1$ кмоль аргона занимает объем $V = 0,1$ м³ при давлении $p = 30$ МПа. Постоянные Ван-дер-Ваальса для аргона $a = 0,134$ Па·м⁶/моль², $b = 3,22 \cdot 10^{-5}$ м³/моль.

А. $T \approx 356$ К

Б. $T \approx 435$ К

В. $T \approx 543$ К

Г. $T \approx 635$ К

24. Считая газ реальным, определите критическую температуру азота. Постоянные Ван-дер-Ваальса для азота $a = 0,135$ Па·м⁶/моль², $b = 3,86 \cdot 10^{-5}$ м³/моль.

А. $T_{\text{к}} \approx 542$ К

Б. $T_{\text{к}} \approx 438$ К

В. $T_{\text{к}} \approx 338$ К

Г. $T_{\text{к}} \approx 125$ К

25. Один моль ван-дер-ваальсовского газа находится при критической температуре и занимает объем в три раза превышающий критический. Во сколько раз давление газа в этом состоянии меньше критического?

Ответ: _____

§10. Статистическая физика

С молекулярной точки зрения физические величины, встречающиеся в любом разделе макроскопической физики (макроскопической называется система, образованная огромным количеством микрочастиц – молекул, атомов, ионов, электронов), имеют смысл средних значений. О таких величинах говорят, что они имеют статистический характер. То свойство, что эти величины подчиняются определенным закономерностям, не свойственным отдельным атомам или молекулам, связано с огромным количеством таких частиц в макроскопических телах. Такие закономерности называются статистическими или вероятностными закономерностями. С чисто математической точки зрения статистические закономерности изучаются теорией вероятностей.

Некоторые сведения из теории вероятностей

Случайной называется величина, которая в результате опыта принимает одно из своих возможных значений, причем появление этого значения заранее нельзя точно предсказать. *Событием* называется подмножество значений, которые может принимать случайная величина. Например, при однократном бросании игрального кубика случайной величиной является выпадение на верхней грани некоторого числа точек, а возможные при этом события – выпадение либо точек от одной до шести, либо четного числа точек, либо нечетного числа точек.

Если при данных условиях событие обязательно произойдет, то оно называется *достоверным*. Если событие произойти не может, его называют *невозможным*. События a_i ($i = 1, 2, 3, \dots, N$) называются *единственно возможными*, если в данном опыте одно из них обязательно должно произойти. События a_i ($i = 1, 2, 3, \dots, N$) называются *несовместимыми*, если появление одного из них исключает появление любого из остальных. Два события называются *равновозможными*, если нет никаких оснований утверждать, что в опыте одно из них будет появляться чаще другого. Несколько событий называются равновозможными, если каждые два из них равновозможны.

Вероятность события есть количественная мера ожидаемой возможности его появления. Например, бросая много раз игральный кубик, мы можем быть уверены, что он упадет обращенной вверх гранью с заранее определенным числом точек от одной до шести, приблизительно в одной шестой случаев. Поэтому говорят, что вероятность выпадения того или иного числа точек равна $\frac{1}{6}$. И это будет тем вероятней, чем больше будет число опытов.

Этот и подобные ему опыты позволяют дать следующее определение вероятности: *вероятностью события* называется предел, к которому стремится отношение числа опытов, приводящих к его появлению, к общему числу опытов при беспредельном увеличении последнего.

Если из N опытов в N_i опытах реализуется интересующее нас событие a_i , то вероятность w_i этого события

$$w_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N}. \quad (10.1)$$

Очевидно, что при многократном бросании игрального кубика вероятность выпадения на верхней грани, например трех или пяти точек, равна $\frac{1}{3}$. В общем случае, если случайная величина a с вероятностью w_i принимает значение a_i , а с вероят-

ностью w_k значение a_k , то вероятность того, что произойдет событие a_i или событие a_k , равна

$$w(a_i + a_k) = w_i + w_k.$$

Этот результат выражает *теорему сложения вероятностей*, которая гласит: если w_1, w_2, w_3 и т. д. – вероятности нескольких несовместимых событий, то вероятность того, что произойдет или событие a_1 , или a_2 , или a_3 и т. д., равна сумме вероятностей всех этих событий:

$$w(a_1 + a_2 + a_3 + \dots) = w_1 + w_2 + w_3 + \dots \quad (10.2)$$

Очевидно, что вероятность всех единственно возможных и несовместимых событий равна единице:

$$w_1 + w_2 + w_3 + \dots + w_N = 1. \quad (10.3)$$

Событие $a_1 + a_2 + a_3 + \dots + a_N$ является достоверным. Следовательно, *вероятность достоверного события равна единице*. Соотношение (10.3) называют *условием нормировки вероятности*.

Рассмотрим бросания двух игральных кубиков. При многократных бросаниях вероятности выпадения на верхней грани первого кубика, например трех точек, а второго кубика – пяти точек, одинаковы и равны $\frac{1}{6}$. Очевидно, что при этом вероятность одновременного выпадения на первом кубике трех точек, а на втором пяти точек равна $\frac{1}{36}$. В общем случае, если система характеризуется значениями двух случайных величин a и b , причем случайная величина a с вероятностью w_i принимает значение a_i , а случайная величина b принимает значение b_k с вероятностью w_k , которая не зависит от значения величины a , то вероятность того, что при некотором опыте величина a примет значение a_i , а величина b – значение b_k , равна

$$w(a_i, b_k) = w_i w_k.$$

Этот результат выражает частный случай *теоремы умножения вероятностей*, которая гласит: если w_1, w_2, w_3 и т. д. – вероятности нескольких независимых событий, то вероятность того, что одновременно произойдут события a_1, a_2, a_3 и т. д., равна произведению вероятностей каждого из них:

$$w(a_1, a_2, a_3, \dots) = w_1 w_2 w_3 \dots \quad (10.4)$$

В §9 мы уже использовали понятия средних значений различных физических величин, характеризующих движение молекул: среднюю квадратичную скорость, среднюю кинетическую энергию поступательного движения молекул и т. д. Средние значения физических величин тесно связаны с понятием вероятности.

Пусть произведено N однотипных опытов по измерению значений одной и той же случайной величины a при неизменных условиях. Пусть в N_1 случаях измеренное значение величины a равно a_1 , в N_2 случаях – a_2 , ..., в N_k случаях – a_k , где $N_1 + N_2 + \dots + N_k = N$. Среднее значение величины a равно

$$\langle a \rangle = \frac{N_1 a_1 + N_2 a_2 + \dots + N_k a_k}{N} = \nu_1 a_1 + \nu_2 a_2 + \dots + \nu_k a_k,$$

где $\nu_i = N_i/N$ – частота появления значения a_i величины a .

Пусть, кроме a_i , других результатов измерения значений величины a появиться не может. Если неограниченно увеличивать число измерений N , то частоты ν_i перейдут в свои предельные значения w_i – вероятности появления при измерениях значений a_i . При этом

$$M(a) = \lim_{N \rightarrow \infty} \langle a \rangle = w_1 a_1 + w_2 a_2 + \dots + w_k a_k \quad (10.5)$$

называется *математическим ожиданием* случайной величины a .

Если множество различных событий a_i , которые могут появиться в опыте, конечно или счетно, то говорят, что случайная величина a распределена *дискретно*. Если это множество может принимать в опыте любые значения из некоторого конечного или бесконечного интервала, то случайная величина a распределена *непрерывно* (например, время поездки в метро, температура воздуха в помещении, отклонение размеров детали от номинала). При этом вероятность dw_a того, что численное значение измеряемой величины, полученное в результате опыта, будет заключено в пределах от a до $a + da$, будет пропорционально ширине интервала da :

$$dw_a = f(a) da, \quad (10.6)$$

где $f(a)$ – называется *плотностью вероятности* случайной величины a или ее *функцией распределения*.

Тогда вероятность (10.1) того, что непрерывно распределенная случайная величина имеет значение, лежащее в интервале от a до $a + da$, равна

$$dw_a = \frac{dN_a}{N}, \quad (10.7)$$

где dN_a – число опытов из N , в результате которых измеряемая величина оказалась в интервале от a до $a + da$.

Условие нормировки вероятности (10.3) непрерывно распределенной случайной величины

$$\int dw_a = \int f(a) da = 1, \quad (10.8)$$

а математическое ожидание (10.5)

$$M(a) = \int a dw_a = \int a f(a) da, \quad (10.9)$$

где интегралы берутся по всем значениям, которые может принимать случайная величина a . Однако во всех случаях в качестве пределов можно поставить « $-\infty$ » и « $+\infty$ », считая, что вне области измерения значений величины a плотность вероятности $f(a) \equiv 0$.

Аналогично математическому ожиданию можно показать, что среднее значение некоторой функции $\xi(a)$ случайной величины a можно вычислить как

$$\langle \xi(a) \rangle = \int \xi(a) dw = \int \xi(a) f(a) da. \quad (10.10)$$

10.1. Распределение Максвелла по компонентам скоростей молекул

Пусть газ состоит из очень большого числа тождественных молекул, находящихся в состоянии беспорядочного теплового движения при определенной температуре. При этом никакие внешние силы на газ не действуют. Очевидно, за счет столкновений молекул газа между собой направления и значения скоростей молекул будут непрерывно меняться. Примем произвольную точку за начало координат и отложим от нее векторы скоростей всех молекул газа в какой-то фиксированный момент времени. Концы этих векторов будем изображать точками. Совокупность всех этих точек образует трехмерное пространство, которое называют *пространством скоростей*. Очевидно, каждой молекуле в пространстве скоростей будет соответствовать одна точка, положение которой будет непрерывно меняться. Вследствие того,

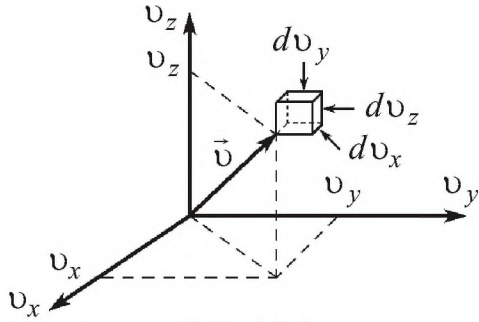


Рис. 10.1

что направления скоростей молекул газа равновероятны, расположение точек относительно начала координат будет сферически симметричным, а плотность точек будет зависеть только от модулей скоростей молекул.

Введем в пространстве скоростей прямоугольные координатные оси, по которым будем откладывать значения проекций v_x , v_y и v_z скоростей отдельных молекул. Выделим в некоторой точке пространства скоростей элементарный объем $dv_x dv_y dv_z$ (рис. 10.1). Вероятность того, что скорость молекулы (то есть конец вектора \vec{v}) попадет в этот объем, будет пропорциональна величине этого объема:

$$dw_{v_x, v_y, v_z} = f(v) dv_x dv_y dv_z, \quad (10.11)$$

где $f(v)$ – функция распределения молекул газа по компонентам скоростей.

На первый взгляд, скорости молекул (и их проекции) после столкновения не могут быть независимыми от их скоростей до столкновения, поскольку они связаны между собой законами сохранения энергии и импульса. Однако исследования Максвелла, Больцмана и других ученых показали, что это не так. Например, проекция v_x скорости молекулы не зависит от того, какова величина остальных двух компонент (в данном случае проекций v_y и v_z). Это означает, что события, заключающиеся в том, что компонента скорости v_x некоторой молекулы находится в интервале $(v_x, v_x + dv_x)$, компонента v_y той же молекулы – в интервале $(v_y, v_y + dv_y)$, а компонента v_z – в интервале $(v_z, v_z + dv_z)$, являются независимыми. Таким образом, вероятность dw_{v_x} того, что компонента v_x скорости молекулы заключена в интервале $(v_x, v_x + dv_x)$, а остальные две компоненты v_y и v_z могут быть какими угодно, должна быть пропорциональна только ширине интервала dv_x , то есть

$$dw_{v_x} = \varphi(v_x) dv_x, \quad (10.12)$$

где $\varphi(v_x)$ – функция распределения молекул газа по проекции v_x .

Аналогично для компонент v_y и v_z :

$$dw_{v_y} = \varphi(v_y) dv_y; \quad dw_{v_z} = \varphi(v_z) dv_z. \quad (10.13)$$

В соответствии с теоремой умножения вероятностей независимых событий вероятность dw_{v_x, v_y, v_z} того, что компоненты скорости некоторой молекулы имеют значения, лежащие в интервалах $(v_x, v_x + dv_x)$, $(v_y, v_y + dv_y)$, $(v_z, v_z + dv_z)$, равна произведению вероятностей (10.12)–(10.13):

$$dw_{v_x, v_y, v_z} = dw_{v_x} dw_{v_y} dw_{v_z} = \varphi(v_x) \varphi(v_y) \varphi(v_z) dv_x dv_y dv_z. \quad (10.14)$$

Сравнивая выражения (10.11) и (10.14), получим

$$f(v) = \varphi(v_x) \varphi(v_y) \varphi(v_z). \quad (10.15)$$

Возьмем логарифм от обеих частей этого равенства

$$\ln f(v) = \ln \varphi(v_x) + \ln \varphi(v_y) + \ln \varphi(v_z) \quad (10.16)$$

и продифференцируем (10.16) по v_x :

$$\frac{f'_{v_x}(v)}{f(v)} \frac{\partial v}{\partial v_x} = \frac{\varphi'_{v_x}(v_x)}{\varphi(v_x)}, \quad (10.17)$$

Поскольку $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$, то частная производная от v по v_x равна

$$\frac{\partial v}{\partial v_x} = \frac{v_x}{\sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}} = \frac{v_x}{v}. \quad (10.18)$$

Подставив (10.18) в (10.17) и перенеся затем v_x из числителя левой части в знаменатель правой, приходим к равенству

$$\frac{f'_{v_x}(v)}{f(v)} \frac{1}{v} = \frac{\varphi'_{v_x}(v_x)}{\varphi(v_x)} \frac{1}{v_x}. \quad (10.19)$$

В правой части полученного выражения стоит функция только v_x . Следовательно, правая часть этого равенства, а значит, и левая часть, не зависят от v_y и v_z .

Продифференцировав (10.16) по v_y и v_z , получим соотношения, аналогичные (10.19)

$$\frac{f'_{v_y}(v)}{f(v)} \frac{1}{v} = \frac{\varphi'_{v_y}(v_y)}{\varphi(v_y)} \frac{1}{v_y}; \quad \frac{f'_{v_z}(v)}{f(v)} \frac{1}{v} = \frac{\varphi'_{v_z}(v_z)}{\varphi(v_z)} \frac{1}{v_z}, \quad (10.20)$$

из которых следует, что их правые и левые части не зависят от v_x .

Таким образом, левые части выражений (10.19)–(10.20) не зависят ни от v_x , ни от v_y , ни от v_z . Это означает, что их правые части равны некоторым константам:

$$\frac{\varphi'_{v_x}(v_x)}{\varphi(v_x)} \frac{1}{v_x} = -\alpha; \quad \frac{\varphi'_{v_y}(v_y)}{\varphi(v_y)} \frac{1}{v_y} = -\beta; \quad \frac{\varphi'_{v_z}(v_z)}{\varphi(v_z)} \frac{1}{v_z} = -\gamma. \quad (10.21)$$

Проинтегрируем первое из выражений (10.21):

$$\frac{d\varphi(v_x)}{dv_x} \frac{1}{\varphi(v_x)v_x} = -\alpha; \quad \frac{d\varphi(v_x)}{\varphi(v_x)} = -\alpha v_x dv_x; \quad \ln \varphi(v_x) = -\alpha \frac{v_x^2}{2} + \ln A, \quad (10.22)$$

где A – некоторая постоянная. Отсюда находим

$$\varphi(v_x) = A e^{-\alpha v_x^2/2}. \quad (10.23)$$

Из вида функции (10.23) следует, что постоянная α должна быть больше нуля. Если бы она была отрицательной, то функция $\varphi(v_x)$ неограниченно возрастала бы при увеличении v_x .

Значение постоянной A определяется из условия нормировки (10.8):

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(v_x) dv_x = A \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha v_x^2/2} dv_x = 1. \quad (10.24)$$

В (10.24) пределы интегрирования, вообще говоря, должны быть ограничены v_{\min} и v_{\max} . Но, так как подынтегральная функция быстро убывает с ростом v_x , то вклад участков интегрирования от « $-\infty$ » до v_{\min} и от v_{\max} до « $+\infty$ » пренебрежимо мал.

Интеграл в (10.24) представляет собой так называемый интеграл Пуассона. В курсе математического анализа доказывается, что

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\beta}}. \quad (10.25)$$

С учетом (10.25) получим:

$$A = \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}}; \quad \varphi(v_x) = \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}} e^{-\alpha v_x^2/2}. \quad (10.26)$$

Чтобы найти постоянную α , вычислим с помощью функции распределения $\varphi(v_x)$ среднее значение v_x^2 (см. выражение (10.10)):

$$\langle v_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 \varphi(v_x) dv_x = \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 e^{-\alpha v_x^2/2} dv_x. \quad (10.27)$$

Возьмем производную по β от интеграла (10.25):

$$-\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-\beta x^2} dx = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\beta^3}}. \quad (10.28)$$

С учетом (10.28) среднее значение v_x^2

$$\langle v_x^2 \rangle = \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{8\pi}{\alpha^3}} = \frac{1}{\alpha}. \quad (10.29)$$

Поскольку $\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle$ и вследствие равноправности всех направлений движения $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$, то $\langle v^2 \rangle = 3 \langle v_x^2 \rangle$. С другой стороны (см. §9; формулы (9.10), (9.11)),

$$\langle \frac{m_0 v^2}{2} \rangle = \frac{3}{2} k T.$$

Следовательно,

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{\langle v^2 \rangle}{3} = \frac{k T}{m_0}. \quad (10.30)$$

Приравняв правые части (10.29) и (10.30), получим

$$\alpha = \frac{m_0}{k T}.$$

Таким образом, окончательное выражение для функций распределения $\varphi(v_x)$ примет вид

$$\varphi(v_x) = \left\{ \frac{m_0}{2\pi k T} \right\}^{1/2} \exp \left\{ -\frac{m_0 v_x^2}{2 k T} \right\}. \quad (10.31)$$

Повторив все вышеизложенное для функций распределения по компонентам v_y и v_z , получим:

$$\varphi(v_y) = \left\{ \frac{m_0}{2\pi k T} \right\}^{1/2} \exp \left\{ -\frac{m_0 v_y^2}{2 k T} \right\}; \quad \varphi(v_z) = \left\{ \frac{m_0}{2\pi k T} \right\}^{1/2} \exp \left\{ -\frac{m_0 v_z^2}{2 k T} \right\}. \quad (10.32)$$

Перемножив выражения (10.31)–(10.32), получим функцию распределения молекул газа по компонентам скоростей, которую можно представить в виде

$$f(v) = \left\{ \frac{m_0}{2\pi k T} \right\}^{3/2} \exp \left\{ -\frac{m_0 v^2}{2 k T} \right\}. \quad (10.33)$$

Выражение (10.12), записанное в виде

$$dw_{v_x} = \varphi(v_x) dv_x = \left\{ \frac{m_0}{2\pi k T} \right\}^{1/2} \exp \left\{ -\frac{m_0 v_x^2}{2 k T} \right\} dv_x, \quad (10.34)$$

определяет вероятность того, что компонента v_x скорости частицы заключена в интервале $(v_x, v_x + dv_x)$ при v_y и v_z , изменяющихся от « $-\infty$ » до « $+\infty$ », а выражение (10.11)

$$dw_{v_x, v_y, v_z} = f(v) dv_x dv_y dv_z = \left\{ \frac{m_0}{2\pi k T} \right\}^{3/2} \exp \left\{ -\frac{m_0 v^2}{2 k T} \right\} dv_x dv_y dv_z \quad (10.35)$$

– вероятность того, что компоненты скорости частицы заключены в интервалах $(v_x, v_x + dv_x)$, $(v_y, v_y + dv_y)$, $(v_z, v_z + dv_z)$.

С другой стороны (см. выражение (10.7)),

$$dw_{v_x} = \frac{dN_{v_x}}{N},$$

где N – число молекул, а dN_{v_x} – количество из них, компоненты v_x скорости которых заключены в интервале $(v_x, v_x + dv_x)$. Аналогично

$$dw_{v_x, v_y, v_z} = \frac{dN_{v_x, v_y, v_z}}{N},$$

где dN_{v_x, v_y, v_z} – количество молекул, компоненты скорости которых заключены в интервалах $(v_x, v_x + dv_x)$, $(v_y, v_y + dv_y)$, $(v_z, v_z + dv_z)$.

Следовательно,

$$dN_{v_x} = N dw_{v_x} = N \left\{ \frac{m_0}{2\pi kT} \right\}^{1/2} \exp \left\{ -\frac{m_0 v_x^2}{2kT} \right\} dv_x; \quad (10.36)$$

$$dN_{v_x, v_y, v_z} = N dw_{v_x, v_y, v_z} = N \left\{ \frac{m_0}{2\pi kT} \right\}^{3/2} \exp \left\{ -\frac{m_0 v^2}{2kT} \right\} dv_x dv_y dv_z. \quad (10.37)$$

Выражения для количества молекул dN_{v_y} или dN_{v_z} , компоненты v_y или v_z скорости которых заключены в интервалах $(v_y, v_y + dv_y)$ или $(v_z, v_z + dv_z)$, имеют вид, аналогичный (10.36).

Функции (10.31)–(10.33) называются *функциями распределения Максвелла по компонентам скоростей*, а (10.36)–(10.37) *распределениями Максвелла по компонентам скоростей*.

Следует отметить, что полученные распределения применимы не только к газам, но и к жидкостям и твердым телам во всех случаях, когда можно пользоваться классическим способом описания движения.

График функции распределения (10.31) изображен на рис. 10.2. Он совпадает с так называемой гауссовой кривой распределения случайной величины. Площадь заштрихованной полоски $\varphi(v_x) dv_x$ определяет вероятность dw_{v_x} того, что проекция скорости молекулы лежит в интервале $(v_x, v_x + dv_x)$, а умноженная на N , дает вероятное число молекул со скоростями в том же интервале.

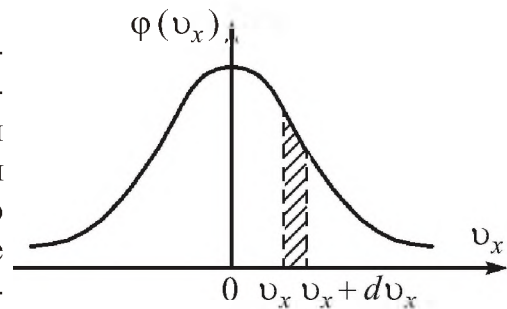


Рис. 10.2

10.2. Распределение Максвелла по модулю скорости молекул

Если нас интересует вероятность того, что молекула газа обладает абсолютной скоростью поступательного движения, лежащей в пределах от v до $v + dv$ (независимо от направления движения молекулы), то вместо объема $dv_x dv_y dv_z$ надо взять объем, заключенный в пространстве скоростей между сферой радиусом v и сферой радиусом $(v + dv)$. Обозначим эту вероятность dw_v и представим ее как

$$dw_v = F(v) dv, \quad (10.38)$$

где $F(v)$ – *функция распределения молекул по модулю скорости*.

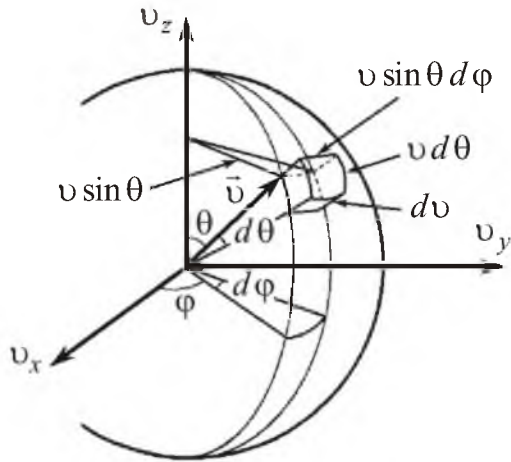


Рис. 10.3

Элементарному объему $dv_x dv_y dv_z$ в сферической системе координат (рис. 10.3) соответствует объем $v^2 \sin \theta d\theta d\phi dv$, где v – модуль вектора скорости; θ – полярный угол; ϕ – азимутальный угол.

Вероятность того, что молекула имеет скорость, величина которой заключена в пределах от v до $v + dv$, а направление ограничено углами от θ до $\theta + d\theta$ и от ϕ до $\phi + d\phi$,

$$dw_{v, \theta, \phi} = f(v) v^2 \sin \theta d\theta d\phi dv,$$

а вероятность, что скорость заключена в пределах от v до $v + dv$ вне зависимости от направления,

$$dw_v = \int_{\theta} \int_{\phi} dw_{v, \theta, \phi} d\theta d\phi = \left\{ \frac{m_0}{2\pi kT} \right\}^{3/2} v^2 \exp \left\{ -\frac{m_0 v^2}{2kT} \right\} dv \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi,$$

или

$$dw_v = \left\{ \frac{m_0}{2\pi kT} \right\}^{3/2} 4\pi v^2 \exp \left\{ -\frac{m_0 v^2}{2kT} \right\} dv. \quad (10.39)$$

Следовательно, функция распределения Максвелла по модулю скорости

$$F(v) = \left\{ \frac{m_0}{2\pi kT} \right\}^{3/2} 4\pi v^2 \exp \left\{ -\frac{m_0 v^2}{2kT} \right\}. \quad (10.40)$$

Распределение Максвелла по модулю скорости

$$dN_v = N dw_v = N \left\{ \frac{m_0}{2\pi kT} \right\}^{3/2} 4\pi v^2 \exp \left\{ -\frac{m_0 v^2}{2kT} \right\} dv \quad (10.41)$$

определяет число частиц из N , абсолютные значения скорости которых заключены в пределах от v до $v + dv$.

График функции (10.40) представлен на рис. 10.4.

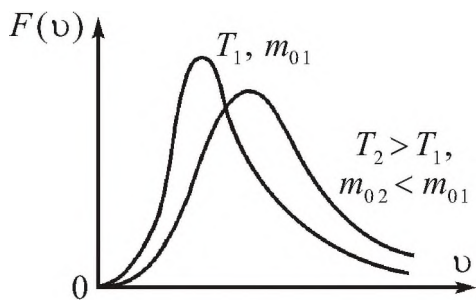


Рис. 10.4

Так как при возрастании v множитель вида $\exp(-\alpha v^2)$ убывает быстрее, чем растет множитель v^2 , то функция $F(v)$, начинаясь в нуле (из-за множителя v^2), достигает максимума и затем асимптотически стремится к нулю. При увеличении температуры (или уменьшении массы молекулы) максимум кривой смещается вправо и становится ниже, причем площадь, охватываемая кривой, остается неизменной (см. условие нормировки (10.8)).

10.3. Распределение Максвелла

по кинетической энергии поступательного движения молекул

Исходя из распределения молекул по модулю скорости (10.41), можно найти распределение молекул по значениям кинетической энергии поступательного движения (обозначим ее буквой ϵ). Для этого нужно перейти от переменной v к переменной ϵ , равной $\frac{1}{2} m_0 v^2$. Произведя подстановку

$$v = (2 \varepsilon / m_0)^{1/2}; \quad dv = (2 m_0 \varepsilon)^{-1/2} d\varepsilon$$

в распределение Максвелла (10.41)

$$dN_\varepsilon = N \left\{ \frac{m_0}{2 \pi k T} \right\}^{3/2} 4 \pi \frac{2 \varepsilon}{m_0} \exp \left\{ -\frac{m_0 2 \varepsilon}{2 k T m_0} \right\} (2 m_0 \varepsilon)^{-1/2} d\varepsilon,$$

после элементарных преобразований получим

$$dN_\varepsilon = N \frac{2}{\sqrt{\pi}} (k T)^{-3/2} \exp \left\{ -\frac{\varepsilon}{k T} \right\} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon, \quad (10.42)$$

где dN_ε означает число молекул, кинетическая энергия поступательного движения которых заключена в пределах от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$.

Из (10.42) следует, что функция распределения по кинетической энергии поступательного движения молекул имеет вид (см. выражения (10.6), (10.7))

$$f(\varepsilon) = \frac{dN_\varepsilon}{N d\varepsilon} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (k T)^{-3/2} \exp \left\{ -\frac{\varepsilon}{k T} \right\} \sqrt{\varepsilon}. \quad (10.43)$$

10.4. Средние скорости молекул

1. Наиболее вероятная скорость

Скорость, отвечающая максимуму функции распределения Максвелла по модулю скорости $F(v)$, называется *наиболее вероятной*. Взяв производную от выражения (10.40) по v

$$F'(v) = \left\{ \frac{m_0}{2 \pi k T} \right\}^{3/2} 8 \pi v \exp \left\{ -\frac{m_0 v^2}{2 k T} \right\} - \left\{ \frac{m_0}{2 \pi k T} \right\}^{3/2} 4 \pi v^2 \frac{m_0 v}{k T} \exp \left\{ -\frac{m_0 v^2}{2 k T} \right\}$$

и приравняв получившееся выражение нулю, придем к уравнению

$$\left\{ \frac{m_0}{2 \pi k T} \right\}^{3/2} 4 \pi v \exp \left\{ -\frac{m_0 v^2}{2 k T} \right\} \left\{ 2 - v^2 \frac{m_0}{k T} \right\} = 0.$$

Удовлетворяющие этому уравнению значения $v = 0$ и $v = \infty$ соответствуют минимумам $F(v)$. Значение

$$v_{н.в} = \sqrt{\frac{2 k T}{m_0}} \quad (10.44)$$

представляет собой искомую наиболее вероятную скорость.

2. Средняя арифметическая скорость

Среднее значение абсолютной скорости молекул называется *средней арифметической скоростью*. По определению среднего функции случайной величины,

$$\langle v \rangle = \int_0^{+\infty} v F(v) dv = \int_0^{+\infty} v \left\{ \frac{m_0}{2 \pi k T} \right\}^{3/2} 4 \pi v^2 \exp \left\{ -\frac{m_0 v^2}{2 k T} \right\} dv.$$

Используя замену переменных $\xi = v^2$, приведем интеграл к виду

$$\langle v \rangle = 2 \pi \left\{ \frac{m_0}{2 \pi k T} \right\}^{3/2} \int_0^{+\infty} \xi \exp \left\{ -\frac{m_0 \xi}{2 k T} \right\} d\xi,$$

затем, интегрируя по частям, получим

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8 k T}{\pi m_0}}. \quad (10.45)$$

3. Средняя квадратичная скорость

Выражение для *средней квадратичной скорости* молекул было получено в §9. Получим его, используя функцию распределения Максвелла (10.40), как квадратный корень из среднего значения квадрата скорости молекул:

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{+\infty} v^2 F(v) dv = \int_0^{+\infty} v^2 \left\{ \frac{m_0}{2\pi kT} \right\}^{3/2} 4\pi v^2 \exp\left\{ -\frac{m_0 v^2}{2kT} \right\} dv.$$

Возьмем последовательно две производных по β от интеграла (10.25):

$$-\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-\beta x^2} dx = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\beta^3}}; \quad \int_{-\infty}^{+\infty} x^4 e^{-\beta x^2} dx = \frac{3}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\beta^5}}.$$

Подынтегральные функции в этих интегралах являются четными, и вклады в эти интегралы промежутков $(-\infty, 0]$ и $[0, +\infty)$ одинаковы. Поэтому

$$\int_0^{+\infty} x^4 e^{-\beta x^2} dx = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{\beta^5}}. \quad (10.46)$$

Следовательно,

$$\langle v^2 \rangle = 4\pi \left\{ \frac{m_0}{2\pi kT} \right\}^{3/2} \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{(m_0/2kT)^5}} = \frac{3kT}{m_0};$$

$$v_{\text{ср. кв}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}}. \quad (10.47)$$

Из выражений (10.44), (10.45) и (10.47) следует, что

$$v_{\text{ср. кв}} = 1,09 \langle v \rangle = 1,22 v_{\text{н.в.}}$$

10.5. Барометрическая формула

Если на газ не действуют внешние силы, то хаотическое тепловое движение молекул приводит к тому, что частицы равномерно распределяются по объему сосуда так, что в каждой единице объема содержится в среднем одинаковое число молекул. В состоянии теплового равновесия давление и температура газа также одинаковы во всем объеме. Иначе в газе возникли бы потоки, направленные в сторону понижения давления (температуры), и состояние газа не было бы равновесным. При наличии внешних сил распределение газа становится иным. Например, если бы отсутствовало тепловое движение молекул, то молекулы атмосферного воздуха под действием силы тяжести «упали» бы на Землю, а если бы отсутствовала сила тяжести, молекулы разлетелись бы по всему пространству.

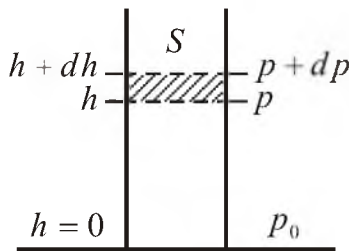


Рис. 10.5

Рассмотрим вертикальный столб идеального газа, находящегося под действием силы тяжести. Выделим бесконечно узкий горизонтальный слой газа толщиной dh и площадью поперечного сечения S (рис. 10.5). На слой действует сила тяжести молекул, которую уравнивает сила, обусловленная разностью давлений ниже – и вышележащих слоев газа. Поскольку вес вышележащих слоев, а следовательно, и давление с высотой убывают, то приращение давления $dp < 0$. Следовательно,

$$-dp S = m g; \quad -dp S = \rho g dh S,$$

где $m = \rho dh S$ – масса газа в рассматриваемом слое; ρ – его плотность на высоте h .

Используя уравнение Менделеева – Клапейрона в виде (9.22), выразим плотность газа через его давление и температуру:

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

Следовательно,

$$dp = -\frac{p \mu g}{RT} dh; \quad \frac{dp}{p} = -\frac{\mu g}{RT} dh.$$

Считая температуру газа постоянной, отсюда получим

$$\ln p = -\frac{\mu g}{RT} h + C,$$

где C – постоянная интегрирования, значение которой найдем, полагая, что при $h = 0$ давление газа $p = p_0$:

$$C = \ln p_0.$$

Следовательно,

$$\ln p = -\frac{\mu g}{RT} h + \ln p_0,$$

или

$$p = p_0 \exp \left\{ -\frac{\mu g h}{RT} \right\}. \quad (10.48)$$

Выражение (10.48) называется *барометрической формулой*.

Если газ состоит из одинаковых частиц, то его молярная масса $\mu = m_0 N_A$ (где m_0 – масса одной молекулы), и выражение (10.48) можно представить в виде

$$p = p_0 \exp \left\{ -\frac{m_0 g h}{k T} \right\}. \quad (10.49)$$

Из выражений (10.48) и (10.49) следует, что давление газа убывает с высотой по экспоненциальному закону (рис. 10.6).

Формула (10.48) применима для оценки атмосферного давления на разной высоте. Хорошо известно, что температура атмосферы заметно меняется с высотой, достигая на высоте 10 км значений, на несколько десятков градусов меньших, чем у поверхности Земли. Однако относительное (по сравнению с температурой у поверхности, примерно равной 300 К) изменение температуры с высотой не слишком велико, вследствие чего формула (10.48) позволяет довольно точно определять высоту, измеряя давление на этой высоте. Это используется в приборах (альтиметрах), устанавливаемых, в частности, на летательных аппаратах.

В заключение оценим толщину H атмосферы Земли (принято считать ею высоту, на которой давление уменьшается в e раз). Считая температуру равной $T = 280$ К, а среднюю молярную массу воздуха $\mu = 29 \cdot 10^{-3}$ кг/моль, получим:

$$\frac{\mu g H}{RT} = 1; \quad H = \frac{RT}{\mu g} \approx 8,2 \text{ км.}$$

Как видим, по сравнению с радиусом Земли ($R_3 \approx 6370$ км) атмосфера – тонкий слой, что позволяет при подобных расчетах считать ускорение свободного падения не зависящим от высоты.

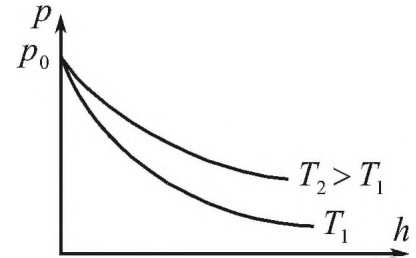


Рис. 10.6

10.6. Распределение Больцмана

Как следует из графиков, представленных на рис. 10.6, с повышением температуры газа его центр масс перемещается вверх. Это означает, что концентрация молекул газа, находящегося под действием силы тяжести, также должна меняться с высотой.

Так как давление идеального газа $p = n k T$, то из (10.49) вытекает, что концентрация молекул на высоте h

$$n = n_0 \exp \left\{ -\frac{m_0 g h}{k T} \right\}, \quad (10.50)$$

где n_0 – концентрация молекул газа на высоте $h = 0$.

Из (10.50) следует, что с понижением температуры число частиц на высотах $h \neq 0$ убывает и при $T = 0$ все молекулы расположились бы на высоте $h = 0$. При высоких температурах концентрация слабо убывает с высотой, и молекулы оказываются распределенными по высоте почти равномерно.

Как видим, каждое конкретное распределение молекул по высоте устанавливается под действием двух тенденций: 1) притяжение молекул к Земле пытается расположить их у поверхности Земли; 2) тепловое движение стремится разбросать молекулы равномерно по всем высотам. Чем больше масса молекулы и меньше температура, тем сильнее преобладает первая тенденция и молекулы сгущаются у поверхности Земли. При высоких температурах превалирует тепловое движение и концентрация молекул медленно убывает с высотой.

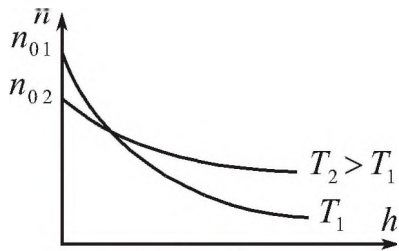


Рис. 10.7

Согласно (10.50) концентрация газа, как и его давление, убывает с высотой по экспоненциальному закону (рис. 10.7). Однако с увеличением температуры газа концентрация n_0 газа на уровне $h = 0$ будет разной при одинаковых давлениях p_0 . Как было отмечено выше, с повышением температуры центр масс газа перемещается вверх, а следовательно, концентрация на уровне $h = 0$ убывает. Поскольку площадь под

графиком $n(h)$ пропорциональна полному числу молекул в рассматриваемом столбе газа, то площади под графиками $n(h)$ при любых температурах газа должны быть одинаковыми; отсюда следует, что графики $n(h)$ при разных температурах газа будут пересекаться.

На разных высотах молекулы обладают различным запасом потенциальной энергии. Полученная выше формула (10.50) относится к случаю, когда газ находится под действием силы тяжести. Величина $U = m_0 g h$ представляет собой потенциальную энергию молекулы массой m_0 на высоте h . Следовательно, распределение (10.50) молекул по высоте является вместе с тем и распределением их по значениям потенциальной энергии:

$$n = n_0 \exp \left\{ -\frac{U}{k T} \right\}. \quad (10.51)$$

Нет никаких оснований считать, что поведение газа изменится, если вместо силы тяжести на него будет действовать какая-либо другая консервативная сила, а выражение для потенциальной энергии будет иметь иной вид. Поэтому можно предположить, что, если газ находится в каком-нибудь консервативном силовом поле, то

число частиц в единице объема, обладающих потенциальной энергией $U(x, y, z)$, определяется формулой

$$n(x, y, z) = n_0 \exp \left\{ -\frac{U(x, y, z)}{kT} \right\}, \quad (10.52)$$

где n_0 – концентрация молекул газа в окрестности точки, где $U = 0$.

Больцман доказал, что распределение (10.52) справедливо не только в случае потенциального поля сил земного тяготения, но и в любом потенциальном поле сил для совокупности любых одинаковых частиц. В соответствии с этим распределение (10.52) называют *распределением Больцмана*.

Согласно формуле (10.52) количество молекул, находящихся в элементарном объеме $dV = dx dy dz$, расположенном в точке с координатами x, y, z , равно

$$dN_{x, y, z} = n(x, y, z) dV = n_0 \exp \left\{ -\frac{U(x, y, z)}{kT} \right\} dx dy dz. \quad (10.53)$$

Формула (10.53) представляет собой еще одно выражение *распределения Больцмана*.

В заключение отметим, что при выводе формул (10.48) и (10.50) мы полагали температуру газа постоянной. В поле силы тяжести при движении молекул вверх их скорости (следовательно, и кинетическая энергия) уменьшаются, а при движении вниз – увеличиваются. Поэтому, казалось бы, температура газа должна уменьшаться с высотой. Действительно, при движении вверх молекулы замедляются, однако при этом наиболее медленные молекулы выбывают из потока. При движении вниз, наоборот, молекулы не только ускоряются, но и одновременно их поток пополняется более медленными молекулами. В результате средняя скорость теплового движения молекул остается неизменной. Таким образом, сила тяжести меняет лишь концентрацию молекул на разных высотах, но не температуру газа. Это также справедливо для газа, находящегося в любом потенциальном силовом поле.

10.7. Распределение Максвелла – Больцмана

В то время как закон Максвелла дает распределение частиц по значениям кинетической энергии, закон Больцмана дает распределение частиц по значениям потенциальной энергии. Для обоих распределений характерно наличие экспоненциального множителя, в показателе которого стоит отношение кинетической или соответственно потенциальной энергии одной молекулы к величине, определяющей среднюю энергию теплового движения молекулы.

Пусть вероятность того, что молекула находится в объеме $dx dy dz$ *конфигурационного пространства*, ограниченном координатами от x до $x + dx$, от y до $y + dy$ и от z до $z + dz$, равна $dw_{x, y, z}$, а вероятность того, что данная молекула имеет скорость, компоненты которой лежат в пределах от v_x до $v_x + dv_x$, от v_y до $v_y + dv_y$ и от v_z до $v_z + dv_z$, равна dw_{v_x, v_y, v_z} . В силу независимости этих событий, вероятность того, что молекула находится в элементарном объеме $dx dy dz$ конфигурационного пространства и имеет скорость в элементарном объеме $dv_x dv_y dv_z$ пространства скоростей (абстрактное шестимерное пространство, состоящее из конфигурационного пространства и пространства скоростей, называется *фазовым пространством*), равна

$$dw_{\vec{r}, \vec{v}} = dw_{x, y, z} dw_{v_x, v_y, v_z}.$$

Поскольку

$$dw_{x,y,z} = \frac{dN_{x,y,z}}{N} = \frac{n_0}{N} \exp \left\{ -\frac{U(x,y,z)}{kT} \right\} dx dy dz;$$

$$dw_{v_x, v_y, v_z} = \frac{dN_{v_x, v_y, v_z}}{N} = \left\{ \frac{m_0}{2\pi kT} \right\}^{3/2} \exp \left\{ -\frac{m_0 v^2}{2kT} \right\} dv_x dv_y dv_z,$$

то

$$dw_{\vec{r}, \vec{v}} = \frac{n_0}{N} \exp \left\{ -\frac{U(x,y,z)}{kT} \right\} \left\{ \frac{m_0}{2\pi kT} \right\}^{3/2} \exp \left\{ -\frac{m_0 v^2}{2kT} \right\} dx dy dz dv_x dv_y dv_z.$$

Следовательно, число молекул, координаты которых лежат в интервалах $(x, x + dx)$, $(y, y + dy)$, $(z, z + dz)$, а компоненты их скорости заключены в интервалах $(v_x, v_x + dv_x)$, $(v_y, v_y + dv_y)$, $(v_z, v_z + dv_z)$, равно

$$dN_{x,y,z,v_x,v_y,v_z} = N dw_{\vec{r}, \vec{v}},$$

или

$$dN_{\vec{r}, \vec{v}} = n_0 \left\{ \frac{m_0}{2\pi kT} \right\}^{3/2} \exp \left\{ -\frac{E}{kT} \right\} dx dy dz dv_x dv_y dv_z, \quad (10.54)$$

где $E = U + \frac{1}{2} m_0 v^2$ – полная энергия частицы.

Соотношение (10.54) называется *распределением Максвелла – Больцмана*. Оно справедливо в любом случае идеального газа, если учитывается и колебательная энергия молекул, и также для неидеального газа, когда учитывается энергия взаимодействия молекул.

10.8. Теорема о равнораспределении энергии по степеням свободы

1. Средняя энергия, приходящаяся на одну поступательную степень свободы

Рассмотрим поступательное движение молекулы в направлении оси Ox и найдем среднюю кинетическую энергию такого движения. Для этого воспользуемся функцией распределения молекул $\varphi(v_x)$ (10.31), определением среднего значения функции случайной величины (10.10) и значением интеграла (10.28):

$$\left\langle \frac{m_0 v_x^2}{2} \right\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{m_0 v_x^2}{2} \varphi(v_x) dv_x = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{m_0 v_x^2}{2} \left\{ \frac{m_0}{2\pi kT} \right\}^{1/2} \exp \left\{ -\frac{m_0 v_x^2}{2kT} \right\} dv_x;$$

$$\left\langle \frac{m_0 v_x^2}{2} \right\rangle = \frac{m_0}{2} \left\{ \frac{m_0}{2\pi kT} \right\}^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 \exp \left\{ -\frac{m_0 v_x^2}{2kT} \right\} dv_x = \frac{kT}{2}. \quad (10.55)$$

2. Средняя энергия, приходящаяся на одну вращательную степень свободы

Найдем среднюю кинетическую энергию вращательного движения молекулы относительно оси Ox , проходящей через центр масс молекулы. Пусть момент инерции молекулы относительно данной оси равен I_x , а проекция угловой скорости ω_x . Тогда на основании определения среднего значения функции

$$\left\langle \frac{I_x \omega_x^2}{2} \right\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{I_x \omega_x^2}{2} \varphi(\omega_x) d\omega_x, \quad (10.56)$$

где $\varphi(\omega_x)$ – функция распределения молекул по проекции угловой скорости. Очевидно, что функция $\varphi(\omega_x)$ должна иметь такой же вид, как и функция $\varphi(v_x)$, так как для ее нахождения полностью применимы те же рассуждения, что и при выводе

$\varphi(v_x)$. При этом достаточно учесть, что при вращательном движении роль массы выполняет момент инерции I_x , а поступательной скорости v_x – угловая скорость ω_x . Поэтому

$$\varphi(\omega_x) = \left\{ \frac{I_x}{2\pi kT} \right\}^{1/2} \exp \left\{ -\frac{I_x \omega_x^2}{2kT} \right\}. \quad (10.57)$$

Подставив выражение (10.57) в (10.56) и проведя интегрирование, получим

$$\left\langle \frac{I_x \omega_x^2}{2} \right\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{I_x \omega_x^2}{2} \left\{ \frac{I_x}{2\pi kT} \right\}^{1/2} \exp \left\{ -\frac{I_x \omega_x^2}{2kT} \right\} d\omega_x = \frac{kT}{2}. \quad (10.58)$$

3. Средняя энергия, приходящаяся на одну колебательную степень свободы

Средняя энергия, приходящаяся на одну колебательную степень свободы, например вдоль оси OX , состоит из средней кинетической энергии поступательного движения молекулы $\langle \frac{1}{2} m_0 v_x^2 \rangle$ и средней потенциальной энергии вида $\langle \frac{1}{2} \mu x^2 \rangle$:

$$\left\langle \frac{m_0 v_x^2}{2} + \frac{\mu x^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{m_0 v_x^2}{2} \right\rangle + \left\langle \frac{\mu x^2}{2} \right\rangle. \quad (10.59)$$

Первое слагаемое в правой части (см. (10.55))

$$\left\langle \frac{m_0 v_x^2}{2} \right\rangle = \frac{kT}{2}.$$

Как известно из механики, при колебаниях среднее значение кинетической энергии равно среднему значению потенциальной энергии (см. §6 части «Механика»; формула (6.33)); если на одну степень свободы поступательного движения приходится кинетическая энергия $\frac{1}{2} kT$, то такая же энергия приходится и на потенциальную энергию. Поэтому средняя энергия, приходящаяся на одну колебательную степень свободы молекулы, равна

$$\left\langle \frac{m_0 v_x^2}{2} + \frac{\mu x^2}{2} \right\rangle = \frac{kT}{2} + \frac{kT}{2} = kT. \quad (10.60)$$

Вследствие равноправности всех направлений движения на основании вышеизложенного можно утверждать, что в состоянии теплового равновесия при температуре T средняя энергия молекулы разделяется поровну между всеми степенями свободы, причем на каждую степень свободы приходится энергия, равная $\frac{1}{2} kT$. Это есть теорема о равномерном распределении энергии по степеням свободы.

Краткие выводы

1. Функции распределения Максвелла по компонентам скоростей молекул

$$\varphi(v_x) = \left\{ \frac{m_0}{2\pi kT} \right\}^{1/2} \exp \left\{ -\frac{m_0 v_x^2}{2kT} \right\}.$$

Аналогично $\varphi(v_y)$ и $\varphi(v_z)$.

2. Распределения Максвелла по компонентам скоростей молекул

$$dN_{v_x} = N \left\{ \frac{m_0}{2\pi kT} \right\}^{1/2} \exp \left\{ -\frac{m_0 v_x^2}{2kT} \right\} dv_x$$

(аналогично dN_{v_y} и dN_{v_z}) определяют число молекул, проекции скорости которых заключены соответственно в пределах от v_x до $v_x + dv_x$, от v_y до $v_y + dv_y$, от v_z до $v_z + dv_z$.

3. Функция распределения Максвелла по модулю скорости молекул

$$F(v) = \left\{ \frac{m_0}{2 \pi k T} \right\}^{3/2} 4 \pi v^2 \exp \left\{ -\frac{m_0 v^2}{2 k T} \right\}.$$

4. Распределение Максвелла по модулю скорости молекул

$$dN_v = N \left\{ \frac{m_0}{2 \pi k T} \right\}^{3/2} 4 \pi v^2 \exp \left\{ -\frac{m_0 v^2}{2 k T} \right\} dv$$

определяет число молекул, абсолютные значения скорости которых заключены в пределах от v до $v + dv$.

5. Функция распределения Максвелла по кинетической энергии поступательного движения молекул

$$f(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (k T)^{-3/2} \exp \left\{ -\frac{\varepsilon}{k T} \right\} \sqrt{\varepsilon}.$$

6. Распределение Максвелла по кинетической энергии поступательного движения молекул

$$dN_\varepsilon = N \frac{2}{\sqrt{\pi}} (k T)^{-3/2} \exp \left\{ -\frac{\varepsilon}{k T} \right\} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon$$

определяет число молекул, кинетическая энергия поступательного движения которых заключена в пределах от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$.

7. Наиболее вероятная скорость молекул

$$v_{н.в} = \sqrt{\frac{2 k T}{m_0}}.$$

8. Средняя арифметическая скорость молекул

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8 k T}{\pi m_0}}.$$

9. Средняя квадратичная скорость молекул

$$v_{ср. кв} = \sqrt{\frac{3 k T}{m_0}}.$$

10. Зависимость концентрации молекул газа от высоты в поле силы тяжести (барометрическая формула)

$$p = p_0 \exp \left\{ -\frac{\mu g h}{R T} \right\}.$$

11. Зависимость концентрации молекул газа от высоты в поле силы тяжести

$$n = n_0 \exp \left\{ -\frac{m_0 g h}{k T} \right\}.$$

12. Распределение Больцмана

$$n(x, y, z) = n_0 \exp \left\{ -\frac{U(x, y, z)}{k T} \right\}; \quad dN_{x, y, z} = n_0 \exp \left\{ -\frac{U(x, y, z)}{k T} \right\} dx dy dz$$

определяет концентрацию молекул в точке с координатами x, y, z и число молекул в пределах объема $dV = dx dy dz$, ограниченного координатами от x до $x + dx$, от y до $y + dy$, от z до $z + dz$, по значениям потенциальной энергии молекул.

13. Распределение Максвелла – Больцмана

$$dN_{\vec{r}, \vec{v}} = n_0 \left\{ \frac{m_0}{2\pi kT} \right\}^{3/2} \exp \left\{ -\frac{E}{kT} \right\} dx dy dz dv_x dv_y dv_z$$

определяет число молекул, координаты которых лежат в пределах от x до $x + dx$, от y до $y + dy$, от z до $z + dz$, а компоненты скорости в пределах от v_x до $v_x + dv_x$, от v_y до $v_y + dv_y$, от v_z до $v_z + dv_z$.

14. Теорема о равномерном распределении энергии по степеням свободы: в состоянии теплового равновесия при температуре T средняя энергия молекулы разделяется поровну между всеми степенями свободы, причем на каждую степень свободы приходится энергия, равная $\frac{1}{2}kT$.

Вопросы для самоконтроля и повторения

1. Изобразите на одном рисунке графики функции распределения Максвелла по компонентам скоростей молекул одного и того же газа при разных температурах.

2. Изобразите на одном рисунке графики функции распределения Максвелла по модулю скорости молекул двух разных газов при равных температурах.

3. Учитывая, что направления скоростей молекул газа равновероятны, объясните, почему функция распределения Максвелла $\phi(v_x)$ по компонентам скоростей максимальна при $v_x = 0$.

4. Почему площади под графиками функций распределения Максвелла не меняются при изменении температуры газа?

5. Используя распределение Максвелла по модулю скорости молекул, получите функцию распределения молекул по модулю импульса.

6. Получите выражение для среднего значения величины, обратной квадрату скорости молекул идеального газа.

7. Оцените, какой примерно путь проходят молекулы воздуха за одну секунду при комнатной температуре $T = 300$ К.

8. Оцените, на какой высоте над уровнем моря атмосферное давление вдвое меньше своего значения на уровне моря.

9. Изобразите на одном рисунке графики распределения (концентраций) молекул двух разных газов при равных температурах, находящихся в поле силы тяжести.

10. Запишите распределение Больцмана в случае центрального силового поля в сферической системе координат.

Задачи

1. Используя функцию распределения Максвелла по модулю скорости молекул, вычислите среднее значение величины, обратной скорости молекул идеального газа $\langle 1/v \rangle$, и сравните ее значение с величиной, обратной средней арифметической скорости $1/\langle v \rangle$.

Решение

Среднее значение произвольной функции $\xi(a)$ случайной величины a можно вычислить как

$$\langle \xi(a) \rangle = \int_a \xi(a) f(a) da,$$

где $f(a)$ – функция распределения (плотность вероятности), и интеграл берется по всем значениям, которые может принимать случайная величина a .

Используя функцию распределения Максвелла по модулю скорости молекул

$$F(v) = \left\{ \frac{m_0}{2\pi kT} \right\}^{3/2} 4\pi v^2 \exp \left\{ -\frac{m_0 v^2}{2kT} \right\},$$

среднее значение величины $\langle 1/v \rangle$ вычислим как

$$\left\langle \frac{1}{v} \right\rangle = \int_0^{+\infty} \frac{1}{v} F(v) dv = 4\pi \left\{ \frac{m_0}{2\pi kT} \right\}^{3/2} \int_0^{+\infty} \frac{1}{v} v^2 \exp \left\{ -\frac{m_0 v^2}{2kT} \right\} dv.$$

Отсюда получим:

$$\left\langle \frac{1}{v} \right\rangle = 4\pi \left\{ \frac{m_0}{2\pi kT} \right\}^{3/2} \int_0^{+\infty} v \exp \left\{ -\frac{m_0 v^2}{2kT} \right\} dv = 2\pi \left\{ \frac{m_0}{2\pi kT} \right\}^{3/2} \int_0^{+\infty} \exp \left\{ -\frac{m_0 v^2}{2kT} \right\} dv^2;$$

$$\left\langle \frac{1}{v} \right\rangle = -2\pi \left\{ \frac{m_0}{2\pi kT} \right\}^{3/2} \frac{2kT}{m_0} \exp \left\{ -\frac{m_0 v^2}{2kT} \right\} \Big|_0^{+\infty} = 2 \sqrt{\frac{m_0}{2\pi kT}}.$$

Поскольку средняя арифметическая скорость молекул идеального газа

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}},$$

то

$$\frac{\langle 1/v \rangle}{1/\langle v \rangle} = \frac{4}{\pi}.$$

Ответ: $\left\langle \frac{1}{v} \right\rangle = 2 \sqrt{\frac{m_0}{2\pi kT}}; \frac{\langle 1/v \rangle}{1/\langle v \rangle} = \frac{4}{\pi}.$

2. Используя функцию распределения Максвелла по кинетической энергии поступательного движения молекул, вычислите среднее значение кинетической энергии молекул идеального газа при температуре T .

Решение

Используя функцию распределения Максвелла по кинетической энергии поступательного движения молекул

$$f(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-3/2} \exp \left\{ -\frac{\varepsilon}{kT} \right\} \sqrt{\varepsilon},$$

вычислим среднее значение кинетической энергии молекул $\langle \varepsilon \rangle$ (см. решение задачи №1) как

$$\langle \varepsilon \rangle = \int_0^{+\infty} \varepsilon f(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-3/2} \int_0^{+\infty} \varepsilon^{3/2} \exp \left\{ -\frac{\varepsilon}{kT} \right\} d\varepsilon.$$

Чтобы вычислить данный интеграл, воспользуемся его табличным значением

$$\int_0^{+\infty} x^{n-1/2} \exp(-px) dx = \frac{(2n-1)!! \sqrt{\pi}}{2^n p^{n+1/2}}$$

при $n = 2$ и $p = 1/(kT)$:

$$\int_0^{+\infty} x^{3/2} \exp \left\{ -\frac{x}{kT} \right\} dx = \frac{3!! \sqrt{\pi}}{2^2} (kT)^{5/2} = \frac{3}{4} \sqrt{\pi} (kT)^{5/2},$$

где учтено, что двойной факториал $3!! = 1 \cdot 3 = 3$.

Следовательно,

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-3/2} \frac{3}{4} \sqrt{\pi} (kT)^{5/2} = \frac{3}{2} kT.$$

Поскольку молекула имеет три поступательные степени свободы, то полученный результат совпадает с выводом теоремы о равномерном распределении кинетической энергии: на каждую степень свободы приходится энергия, равная $\frac{1}{2} kT$.

Ответ: $\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2} kT$.

3. Используя распределение Максвелла по модулю скорости молекул, определите относительное число молекул идеального газа, скорости которых отличаются от средней квадратичной скорости не более чем на $\delta = 1\%$.

Решение

Число частиц, абсолютные значения скорости которых заключены в пределах от v до $v + dv$, согласно распределению Максвелла равно

$$dN_v = N \left\{ \frac{m_0}{2\pi kT} \right\}^{3/2} 4\pi v^2 \exp \left\{ -\frac{m_0 v^2}{2kT} \right\} dv.$$

Следовательно, относительное число молекул газа, скорости которых отличаются от средней квадратичной скорости не более чем на $\delta = 1\%$,

$$\frac{\Delta N}{N} = 4\pi \left\{ \frac{m_0}{2\pi kT} \right\}^{3/2} \int_{v_1}^{v_2} v^2 \exp \left\{ -\frac{m_0 v^2}{2kT} \right\} dv, \quad (1)$$

где $v_1 = (1 - \delta) v_{\text{ср. кв}}$; $v_2 = (1 + \delta) v_{\text{ср. кв}}$; $v_{\text{ср. кв}} = \sqrt{3kT/m_0}$.

Так как скорости молекул из рассматриваемого интервала

$$\Delta v = v_2 - v_1 = 2\delta v_{\text{ср. кв}}$$

мало отличаются от величины средней квадратичной скорости, то можно положить $v \approx v_{\text{ср. кв}}$ и выражение (1) записать в виде

$$\frac{\Delta N}{N} = 4\pi \left\{ \frac{m_0}{2\pi kT} \right\}^{3/2} v_{\text{ср. кв}}^2 \exp \left\{ -\frac{m_0 v_{\text{ср. кв}}^2}{2kT} \right\} \Delta v.$$

Отсюда получим

$$\frac{\Delta N}{N} = 8\delta\pi \left\{ \frac{m_0}{2\pi kT} \right\}^{3/2} \left\{ \frac{3kT}{m_0} \right\} \sqrt{\frac{3kT}{m_0}} \exp(-\frac{3}{2}) = 12\delta \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \exp(-\frac{3}{2}) \approx 0,0185.$$

Ответ: $\frac{\Delta N}{N} = 12\delta \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \exp(-\frac{3}{2}) \approx 0,0185 = 1,85\%$.

4. Кислород в объеме $V = 1 \text{ см}^3$ при температуре $T = 400 \text{ К}$ имеет давление $p = 1,5 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Используя распределение Максвелла по модулю скорости молекул, определите число молекул кислорода в этом объеме, имеющих скорости, не превышающие $v_m = 5 \text{ м/с}$. Молярная масса кислорода $\mu = 32 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$.

Решение

Представим распределение Максвелла по модулю скорости молекул в иной форме, которая более удобна при решении большинства задач. Для этого перейдем в распределении Максвелла

$$dN_v = N \left\{ \frac{m_0}{2\pi kT} \right\}^{3/2} 4\pi v^2 \exp \left\{ -\frac{m_0 v^2}{2kT} \right\} dv$$

к безразмерной переменной $u = v/v_{\text{н.в}}$, где $v_{\text{н.в}} = \sqrt{2kT/m_0}$.

Поскольку

$$v = u v_{\text{н.в}} = u \sqrt{2kT/m_0}; \quad dv = du \sqrt{2kT/m_0},$$

то

$$dN_u = N \left\{ \frac{m_0}{2\pi kT} \right\}^{3/2} 4\pi u^2 \frac{2kT}{m_0} \exp(-u^2) \sqrt{\frac{2kT}{m_0}} du = N \frac{4}{\sqrt{\pi}} u^2 \exp(-u^2) du.$$

Полученное распределение является универсальным, поскольку в таком виде не зависит ни от рода газа, ни от его температуры.

Учитывая, что масса молекулы $m_0 = \mu/N_A$, а универсальная газовая постоянная $R = kN_A$, представим наиболее вероятную скорость в виде $v_{\text{н.в}} = \sqrt{2RT/\mu}$.

Таким образом, число молекул, скорости которых не превышают v_m ,

$$\Delta N = \int_{u_1}^{u_2} dN_u = N \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_{u_1}^{u_2} u^2 \exp(-u^2) du,$$

где пределы интегрирования $u_1 = 0$; $u_2 = v_m/v_{\text{н.в}} = v_m \sqrt{\mu/(2RT)}$.

Поскольку интервал изменения безразмерной переменной u мал (от нуля до $u_{\text{max}} = u_2 = v_m \sqrt{\mu/(2RT)} \approx 0,01$), то в разложении функции $\exp(-u^2)$ в ряд Тейлора в окрестности нуля (ряд Маклорена)

$$\exp(-u^2) = 1 - u^2 + \frac{1}{2} u^4 - \dots$$

можно ограничиться лишь первым членом. Следовательно,

$$\Delta N = N \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_{u_1}^{u_2} u^2 du = N \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{u_2^3 - u_1^3}{3} = N \frac{4}{3\sqrt{\pi}} v_m^3 \left\{ \frac{\mu}{2RT} \right\}^{3/2}.$$

Записав уравнение Менделеева – Клапейрона

$$pV = \nu RT$$

и учитывая, что $\nu = N/N_A$, получим:

$$N = \frac{pV N_A}{RT} = \frac{pV}{kT}; \quad \Delta N = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \frac{pV}{kT} v_m^3 \left\{ \frac{\mu}{2RT} \right\}^{3/2} \approx 2,7 \cdot 10^{13}.$$

Ответ: $\Delta N = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \frac{pV}{kT} v_m^3 \left\{ \frac{\mu}{2RT} \right\}^{3/2} \approx 2,7 \cdot 10^{13}.$

5. Используя распределение Максвелла по модулю скорости молекул, определите относительное число молекул идеального газа, скорость которых меньше наиболее вероятной.

Решение

Воспользуемся распределением молекул газа по безразмерной переменной u , полученным при решении задачи №4:

$$dN_u = N \frac{4}{\sqrt{\pi}} u^2 \exp(-u^2) du,$$

где $u = v/v_{\text{н.в}}$; $v_{\text{н.в}} = \sqrt{2kT/m_0}$ – наиболее вероятная скорость молекул.

Следовательно, относительное число молекул газа, скорость которых меньше наиболее вероятной,

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_{u_1}^{u_2} u^2 \exp(-u^2) du, \quad (1)$$

где пределы интегрирования $u_1 = 0$; $u_2 = 1$.

Поскольку $u_{\max} = u_2 = 1$, то, в отличие от задачи №4, при вычислении значения интеграла (1) ограничиться одним или несколькими первыми слагаемыми в разложении функции $\exp(-u^2)$ в ряд уже нельзя. При $u_{\max} \geq 0,1$ прибегают к иному способу вычисления интегралов такого типа.

Интегрируя (1) по частям, получим:

$$\frac{\Delta N}{N} = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^1 u d \exp(-u^2) = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \left\{ u \exp(-u^2) \Big|_0^1 - \int_0^1 \exp(-u^2) du \right\};$$

$$\frac{\Delta N}{N} = -\frac{2}{e\sqrt{\pi}} + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^1 \exp(-u^2) du.$$

Интеграл вида

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-t^2) dt \quad (2)$$

называется интегралом вероятности или функцией ошибок и обозначается как $\text{erf}(x)$ или $\Phi(x)$. Наряду с функцией ошибок может использоваться дополнительная функция ошибок

$$\text{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} \exp(-t^2) dt = 1 - \text{erf}(x).$$

Значения интеграла (2), соответствующие различным x , определяют с помощью графика функции $\text{erf}(x)$ или с помощью представленной ниже таблицы:

x	$\text{erf}(x)$	x	$\text{erf}(x)$	x	$\text{erf}(x)$	x	$\text{erf}(x)$	x	$\text{erf}(x)$
0	0	0,5	0,5205	1	0,8427	1,5	0,9661	2	0,9953
0,1	0,1125	0,6	0,6039	1,1	0,8802	1,6	0,9764	2,2	0,9981
0,2	0,2227	0,7	0,6778	1,2	0,9103	1,7	0,9838	2,5	0,9995
0,3	0,3286	0,8	0,7421	1,3	0,9340	1,8	0,9891	2,8	0,99992
0,4	0,4284	0,9	0,7979	1,4	0,9523	1,9	0,9928	3	0,99998

Значение интеграла вероятности $\text{erf}(x)$ при $x > 3$ приближенно равно 1.

С учетом значений функции $\text{erf}(0) = 0$ и $\text{erf}(1) = 0,8427$ получим

$$\frac{\Delta N}{N} = -\frac{2}{e\sqrt{\pi}} + \text{erf}(1) - \text{erf}(0) \approx 0,43.$$

Ответ: $\Delta N/N \approx 0,43$.

6. Используя распределение Максвелла по кинетической энергии поступательного движения молекул, определите относительное число молекул идеального газа, кинетическая энергия которых не превышает $\varepsilon = 0,01 k T$.

Решение

Число молекул, кинетическая энергия поступательного движения которых имеет значения, заключенные в пределах от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$, согласно распределению Максвелла равно

$$dN_\varepsilon = N \frac{2}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-3/2} \exp\left\{-\frac{\varepsilon}{kT}\right\} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon.$$

Чтобы найти число частиц, обладающих энергией в заданном диапазоне, удобно перейти к безразмерной переменной $t = \varepsilon/(kT)$:

$$\varepsilon = kTt; \quad d\varepsilon = kT dt;$$

$$dN_t = N \frac{2}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-3/2} \exp(-t) \sqrt{kTt} kT dt = N \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{t} \exp(-t) dt.$$

Относительное число молекул газа, кинетическая энергия которых не превышает $\varepsilon = 0,01 kT$,

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{t_1}^{t_2} \sqrt{t} \exp(-t) dt,$$

где пределы интегрирования $t_1 = 0$; $t_2 = 0,01$.

Поскольку $t_{\max} = t_2 = 0,01$, то в разложении функции $\exp(-t)$ в ряд Тейлора в окрестности нуля

$$\exp(-t) = 1 - t + \frac{1}{2} t^2 - \dots$$

можно ограничиться лишь первым членом. Следовательно,

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{t_1}^{t_2} \sqrt{t} dt = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \sqrt{t^3} \Big|_{t_1}^{t_2} = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} (\sqrt{t_2^3} - \sqrt{t_1^3}) \approx 7,5 \cdot 10^{-4}.$$

Ответ: $\Delta N/N \approx 7,5 \cdot 10^{-4}$.

7. Используя распределение Максвелла по кинетической энергии поступательного движения молекул, определите относительное число молекул идеального газа, кинетическая энергия которых больше наиболее вероятной.

Решение

Поскольку определение наиболее вероятного значения энергии молекулы идеального газа при заданной температуре является задачей №10.2, предлагаемой для самостоятельного решения, здесь мы приведем только ответ:

$$\varepsilon_{н.в.} = \frac{1}{2} kT.$$

Воспользуемся распределением молекул газа по безразмерной переменной $t = \varepsilon/(kT)$, полученным при решении задачи №6:

$$dN_t = N \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{t} \exp(-t) dt.$$

Следовательно, относительное число молекул газа, кинетическая энергия которых больше наиболее вероятной,

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{t_1}^{t_2} \sqrt{t} \exp(-t) dt, \quad (1)$$

где пределы интегрирования $t_1 = \varepsilon_{н.в.}/kT = \frac{1}{2}$; $t_2 = \infty$.

Интегрируя (1) по частям, получим:

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{1/2}^{\infty} \sqrt{t} \exp(-t) dt = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{1/2}^{\infty} \sqrt{t} d \exp(-t);$$

$$\frac{\Delta N}{N} = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \left\{ \sqrt{t} \exp(-t) \Big|_{1/2}^{\infty} - \int_{1/2}^{\infty} \exp(-t) d\sqrt{t} \right\} = \sqrt{\frac{2}{e\pi}} + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{1/2}^{\infty} \exp(-t) d\sqrt{t}.$$

Поскольку

$$\int \exp(-t) d\sqrt{t} = \int \exp(-x^2) dx,$$

где $x = \sqrt{t}$, то

$$\frac{\Delta N}{N} = \sqrt{\frac{2}{e\pi}} + \operatorname{erfc} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} \right\} = \sqrt{\frac{2}{e\pi}} + 1 - \operatorname{erf} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} \right\} \approx 0,81,$$

где $\operatorname{erf}(1/\sqrt{2}) \approx \operatorname{erf}(0,7) = 0,6778$ (см. таблицу интегралов вероятностей, приведенную в решении задачи №5).

Ответ: $\Delta N/N \approx 0,81$.

8. Используя распределение Больцмана, определите число молекул идеального газа, заключенного в высоком вертикальном цилиндрическом сосуде. Площадь основания сосуда S , высота h . Давление газа на уровне нижнего основания сосуда p_0 . Температура газа T , молярная масса μ . Считать, что температура газа и ускорение свободного падения не зависят от высоты.

Решение

Количество молекул газа, находящихся в бесконечно тонком слое толщиной dx и объемом $dV = S dx$, равно

$$dN = n(x) dV = n(x) S dx.$$

Поскольку газ в сосуде находится в поле силы тяжести, то концентрация молекул на уровне с координатой x согласно распределению Больцмана

$$n(x) = n_0 \exp \left\{ -\frac{U(x)}{kT} \right\},$$

где n_0 – концентрация молекул на уровне с координатой $x = 0$ (то есть у нижнего основания сосуда), а потенциальная энергия молекулы массой m_0 на данном уровне

$$U(x) = m_0 g x.$$

Следовательно,

$$dN = n_0 \exp \left\{ -\frac{m_0 g x}{kT} \right\} S dx.$$

Интегрируя полученное выражение по всей высоте сосуда, найдем полное число молекул:

$$N = \int dN = n_0 S \int_0^h \exp \left\{ -\frac{m_0 g x}{kT} \right\} dx;$$

$$N = n_0 S \left\{ -\frac{kT}{m_0 g} \right\} \exp \left\{ -\frac{m_0 g x}{kT} \right\} \Big|_0^h = n_0 S \frac{kT}{m_0 g} \left\{ 1 - \exp \left\{ -\frac{m_0 g h}{kT} \right\} \right\}.$$

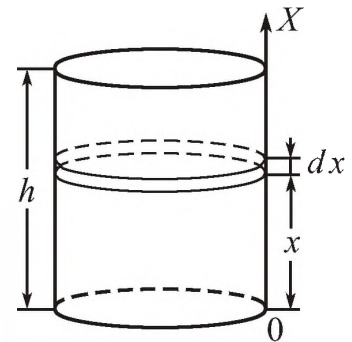


Рис. к задаче №8

Записав уравнение состояния идеального газа на уровне нижнего основания сосуда

$$p_0 = n_0 k T,$$

окончательно находим:

$$N = \frac{p_0 S}{m_0 g} \left\{ 1 - \exp \left\{ -\frac{m_0 g h}{k T} \right\} \right\} = \frac{p_0 S N_A}{\mu g} \left\{ 1 - \exp \left\{ -\frac{\mu g h}{R T} \right\} \right\},$$

где учтено, что масса молекулы $m_0 = \mu / N_A$, а универсальная газовая постоянная $R = k N_A$.

Ответ:
$$N = \frac{p_0 S N_A}{\mu g} \left\{ 1 - \exp \left\{ -\frac{\mu g h}{R T} \right\} \right\}.$$

9. Горизонтально расположенную трубку с закрытыми торцами вращают с постоянной угловой скоростью ω вокруг вертикальной оси, проходящей через один из ее торцов. Длина трубки $l = 1$ м. В трубке находится углекислый газ при температуре $T = 300$ К. Молярная масса углекислого газа $\mu = 44 \cdot 10^{-3}$ кг/моль. Определите величину угловой скорости ω , при которой отношение концентраций молекул у противоположных торцов трубки $\eta = 2$. Силой тяжести пренебречь.

Решение

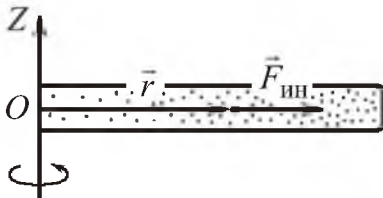


Рис. 1 к задаче №9

Рассмотрим молекулу газа, находящуюся на расстоянии r от оси вращения трубки OZ .

В неинерциальной системе отсчета, связанной с данной молекулой, на нее действует центробежная сила, направленная от оси вращения:

$$\vec{F}_{\text{инн}} = -m_0 \vec{a}_n = m_0 \omega^2 \vec{r},$$

где m_0 – масса молекулы; ω – угловая скорость системы отсчета; \vec{r} – радиус-вектор, задающий положение частицы относительно неподвижной оси вращения.

Как известно из механики, любое однородное стационарное поле и все центральные поля (в таких полях величина силы зависит лишь от расстояния до некоторой точки, называемой центром) являются консервативными. Поэтому формально центробежную силу можно рассматривать как консервативную.

Поскольку работа консервативной силы равна убыли потенциальной энергии (см. §4; п. 4.4)

$$A_{1-2} = -(U_2 - U_1) = -\Delta U,$$

то, выбрав нулевой уровень отсчета потенциальной энергии у оси вращения трубки ($U_1 = 0$), потенциальную энергию молекулы на расстоянии r от оси OZ представим как

$$U = -A(\vec{F}_{\text{инн}}) = -\int_0^r (\vec{F}_{\text{инн}}, d\vec{r}) = -\int_0^r (m_0 \omega^2 \vec{r}, d\vec{r}) = -\int_0^r m_0 \omega^2 r dr = -\frac{m_0 \omega^2 r^2}{2}. \quad (1)$$

Так как газ в трубке находится в поле силы, то его молекулы подчиняются распределению Больцмана, которое в данном случае можно записать в виде

$$n(r) = n_0 \exp \left\{ -\frac{U(r)}{k T} \right\} = n_0 \exp \left\{ \frac{m_0 \omega^2 r^2}{2 k T} \right\}, \quad (2)$$

где n_0 – концентрация молекул у оси вращения.

Как следует из (2), концентрация молекул будет увеличиваться по мере удаления от оси вращения (см. рис. 2) и у дальнего торца трубки будет равна

$$n(l) = n_0 \exp \left\{ \frac{m_0 \omega^2 l^2}{2 k T} \right\}.$$

По условию задачи $n(l) = \eta n_0$. Следовательно,

$$\eta = \exp \left\{ \frac{m_0 \omega^2 l^2}{2 k T} \right\}; \quad \frac{m_0 \omega^2 l^2}{2 k T} = \ln \eta; \quad \omega = \sqrt{\frac{2 k T \ln \eta}{m_0 l^2}} = \sqrt{\frac{2 R T \ln \eta}{\mu l^2}} \approx 280 \text{ рад/с},$$

где учтено, что масса молекулы $m_0 = \mu / N_A$, а универсальная газовая постоянная $R = k N_A$.

Ответ: $\omega = \sqrt{\frac{2 R T \ln \eta}{\mu l^2}} \approx 280 \text{ рад/с}.$

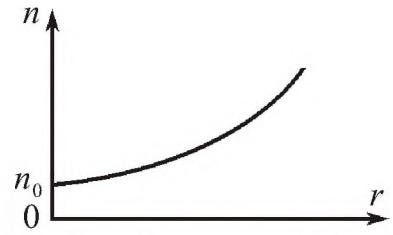


Рис. 2 к задаче №9

10. Потенциальная энергия молекул газа в некотором центральном поле зависит от расстояния r от центра поля как $U(r) = \alpha r^2$, где α – положительная постоянная. Температура газа T , концентрация молекул в центре поля n_0 . Определите:

- 1) число молекул, находящихся на расстояниях в интервале $(r, r + dr)$ от центра поля;
- 2) относительное число всех молекул, находящихся на расстояниях в интервале $(r, r + dr)$ от центра поля;
- 3) зависимость концентрации молекул от расстояния r от центра поля.

Решение

Количество молекул, попадающих в пределы объема $dV = dx dy dz$, расположенного в точке с координатами x, y, z , согласно распределению Больцмана равно

$$dN_{x, y, z} = n(x, y, z) dV = n_0 \exp \left\{ -\frac{U(x, y, z)}{k T} \right\} dx dy dz.$$

Перейдем в сферическую систему координат r, θ, φ (где r – расстояние от центра поля; θ – полярный угол; φ – азимутальный угол), в которой элементарному объему $dV = dx dy dz$ соответствует объем $dV = r^2 \sin \theta d\varphi d\theta dr$, число молекул в котором

$$dN_{r, \theta, \varphi} = n_0 \exp \left\{ -\frac{U(r)}{k T} \right\} r^2 \sin \theta d\varphi d\theta dr.$$

Следовательно, число молекул dN_r , находящихся на расстояниях в интервале $(r, r + dr)$ от центра поля, равно

$$dN_r = n_0 \exp \left\{ -\frac{U(r)}{k T} \right\} r^2 dr \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = n_0 \exp \left\{ -\frac{\alpha r^2}{k T} \right\} 4 \pi r^2 dr.$$

Взяв производную по β от интеграла Пуассона

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\beta}},$$

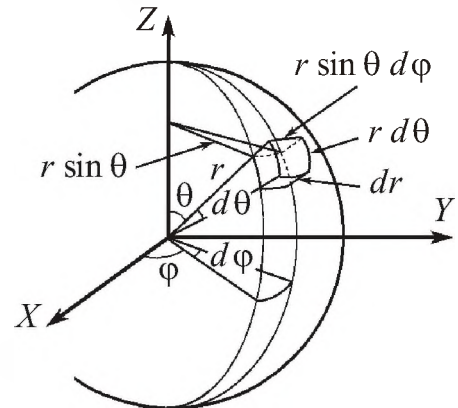


Рис. к задаче №10

получим

$$-\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-\beta x^2} dx = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\beta^3}}. \quad (1)$$

Поскольку подинтегральная функция (1) является четной, то вклады в интеграл промежутков $(-\infty, 0]$ и $[0, +\infty)$ одинаковы. Следовательно,

$$\int_0^{+\infty} x^2 e^{-\beta x^2} dx = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\beta^3}}. \quad (2)$$

Воспользовавшись выражением (2), найдем полное число молекул:

$$N = \int_0^{+\infty} dN_r dr = 4 \pi n_0 \int_0^{+\infty} r^2 \exp\left\{-\frac{\alpha r^2}{kT}\right\} dr = n_0 \left\{\frac{\pi kT}{\alpha}\right\}^{3/2}.$$

Следовательно, относительное число молекул, находящихся на расстояниях в интервале $(r, r + dr)$ от центра поля,

$$\frac{dN_r}{N} = \left\{\frac{\alpha}{\pi kT}\right\}^{3/2} \exp\left\{-\frac{\alpha r^2}{kT}\right\} 4 \pi r^2 dr,$$

а зависимость концентрации молекул от расстояния r от центра поля

$$n(r) = \frac{dN_r}{dV} = \frac{dN_r}{4 \pi r^2 dr} = N \left\{\frac{\alpha}{\pi kT}\right\}^{3/2} \exp\left\{-\frac{\alpha r^2}{kT}\right\} = n_0 \exp\left\{-\frac{\alpha r^2}{kT}\right\}.$$

Ответ: 1) $dN_r = n_0 \exp\left\{-\frac{\alpha r^2}{kT}\right\} 4 \pi r^2 dr$; 2) $\frac{dN_r}{N} = \left\{\frac{\alpha}{\pi kT}\right\}^{3/2} \exp\left\{-\frac{\alpha r^2}{kT}\right\} 4 \pi r^2 dr$;
3) $n(r) = n_0 \exp\left\{-\frac{\alpha r^2}{kT}\right\}$.

Задачи для самостоятельного решения

10.1. Используя функции распределения Максвелла по компонентам скоростей молекул, вычислите корень квадратный из среднего значения квадрата проекции скорости $\langle v_x^2 \rangle$ на ось OX для молекул гелия при температуре $T = 400$ К. Молярная масса гелия $\mu = 4 \cdot 10^{-3}$ кг/моль.

10.2. Используя распределение Максвелла по кинетической энергии поступательного движения молекул, определите наиболее вероятное значение энергии молекулы идеального газа при температуре T .

10.3. Используя распределение Максвелла по кинетической энергии поступательного движения молекул, определите относительное число молекул идеального газа, кинетическая энергия которых отличается от наиболее вероятной не более чем на $\delta = 1\%$.

10.4. Один моль идеального газа находится в закрытом сосуде. Используя распределение Максвелла по модулю скорости молекул, определите число молекул этого газа, имеющих скорости, не превышающие $v = 0,01 v_{н.в.}$, где $v_{н.в.}$ – наиболее вероятная скорость молекул.

10.5. Используя распределение Максвелла по модулю скорости молекул, определите, какая часть молекул аргона при температуре $T = 400$ К имеет скорость, превышающую $v = 400$ м/с. Молярная масса аргона $\mu = 40 \cdot 10^{-3}$ кг/моль.

10.6. Используя распределение Максвелла по кинетической энергии поступательного движения молекул, определите относительное число молекул идеального газа, кинетическая энергия которых не превышает $\varepsilon = 0,01 \varepsilon_{\text{н.в.}}$, где $\varepsilon_{\text{н.в.}}$ – наиболее вероятная кинетическая энергия молекул.

10.7. Используя распределение Максвелла по кинетической энергии поступательного движения молекул, определите относительное число молекул идеального газа, кинетическая энергия которых при температуре $T = 10^3$ К больше $\varepsilon = 10^{-19}$ Дж.

10.8. В длинном вертикальном сосуде находится идеальный газ, состоящий из двух сортов молекул с массами m_1 и m_2 , причем $m_2 > m_1$. Концентрации этих молекул у дна сосуда равны соответственно n_1 и n_2 , причем $n_2 > n_1$. Определите высоту, на которой концентрации этих сортов молекул будут одинаковы. Температура газа T . Считать, что температура газа и ускорение свободного падения не зависят от высоты.

10.9. Закрытую с обоих торцов горизонтальную трубку перемещают с постоянным ускорением \bar{a} , направленным вдоль ее оси. Длина трубки $l = 1$ м. Внутри трубки находится аргон при температуре $T = 330$ К. При какой величине ускорения \bar{a} концентрации газа вблизи торцов трубки будут отличаться друг от друга на $\delta = 0,1\%$? Молярная масса аргона $\mu = 40 \cdot 10^{-3}$ кг/моль.

10.10. Потенциальная энергия молекул газа в некотором центральном поле зависит от расстояния от центра поля r как $U(r) = \alpha r^2$, где α – положительная постоянная. Температура газа T . Определите наиболее вероятное расстояние молекул от центра поля.

Тесты

1. Группа из 10^3 молекул имеет следующие скорости: у 100 молекул скорость 100 м/с, у 200 молекул скорость 200 м/с, у 300 молекул скорость 300 м/с, у 400 молекул скорость 400 м/с. Определите наиболее вероятную скорость молекул.

Ответ: _____ м/с

2. Во сколько раз различаются средние арифметические скорости двух частичек, совершающих тепловое движение в капле воды, если их массы различаются в 4 раза?

- | | |
|---------------------|-------------|
| А. В $\sqrt{2}$ раз | Б. В 2 раза |
| В. В 4 раза | Г. В 16 раз |

3. Идеальный газ изобарически сжали, уменьшив объем в $n = 4$ раза. Как изменилась при этом средняя квадратичная скорость молекул газа?

- | | |
|-------------------------|-------------------------|
| А. Не изменилась | Б. Увеличилась в 2 раза |
| В. Увеличилась в 4 раза | Г. Уменьшилась в 2 раза |

4. При некоторых условиях наиболее вероятная скорость молекул идеального газа равна $v_{\text{н.в.}} = 500$ м/с. Средняя арифметическая скорость молекул того же газа при тех же условиях равна ...

- | | |
|--|--|
| А. $\langle v \rangle \approx 447$ м/с | Б. $\langle v \rangle \approx 545$ м/с |
| В. $\langle v \rangle \approx 564$ м/с | Г. $\langle v \rangle \approx 610$ м/с |

5. Определите наиболее вероятное значение импульса молекул кислорода при температуре $T = 300$ К. Молярная масса кислорода $\mu = 32 \cdot 10^{-3}$ кг/моль.

- | | |
|--|--|
| А. $p_{\text{н.в.}} \approx 3,6 \cdot 10^{-28}$ кг·м/с | Б. $p_{\text{н.в.}} \approx 6,3 \cdot 10^{-25}$ кг·м/с |
| В. $p_{\text{н.в.}} \approx 1,2 \cdot 10^{-23}$ кг·м/с | Г. $p_{\text{н.в.}} \approx 2,1 \cdot 10^{-23}$ кг·м/с |

6. Определите наиболее вероятную кинетическую энергию молекул идеального газа при температуре $T = 300$ К.

А. $\varepsilon_{н.в} \approx 0,27 \cdot 10^{-28}$ Дж

Б. $\varepsilon_{н.в} \approx 1,72 \cdot 10^{-25}$ Дж

В. $\varepsilon_{н.в} \approx 2,07 \cdot 10^{-21}$ Дж

Г. $\varepsilon_{н.в} \approx 7,20 \cdot 10^{-18}$ Дж

7. Определите кинетическую энергию молекул идеального газа, соответствующую наиболее вероятной скорости при температуре $T = 300$ К. Полученный ответ умножьте на 10^{23} .

Ответ: _____ Дж

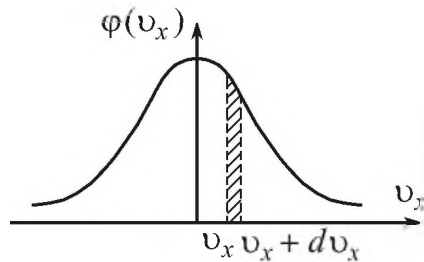


Рис. к тесту №8

8. На рисунке представлен график функции распределения Максвелла по проекции скорости молекул идеального газа на ось OX . Площадь заштрихованной бесконечно узкой полоски шириной dv_x равна ...

А. Количеству молекул, проекции скорости которых на ось OX равны v_x

Б. Количеству молекул, проекции скорости которых на ось OX лежат в интервале $(v_x, v_x + dv_x)$

В. Относительному количеству молекул, проекции скорости которых на ось OX лежат в интервале $(v_x, v_x + dv_x)$

Г. Вероятности того, что проекции скорости молекул на ось OX лежат в интервале $(v_x, v_x + dv_x)$

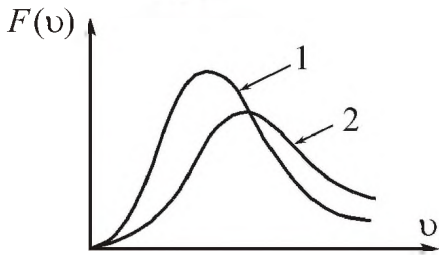


Рис. к тесту №9

9. На рисунке представлены два графика функции распределения Максвелла по модулю скорости молекул идеального газа, находящегося в закрытом сосуде при разных температурах. О площадях под графиками можно сказать ...

А. Площади под графиками 1 и 2 одинаковы

Б. Площадь под графиком 1 больше площади под графиком 2

В. Площадь под графиком 2 больше площади под графиком 1

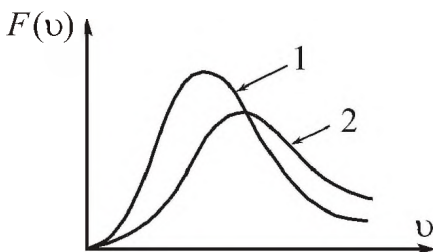


Рис. к тесту №10

10. На рисунке представлены два графика функции распределения Максвелла по модулю скорости молекул смеси идеальных газов. О массах молекул смеси в рассмотренных случаях можно сказать ...

А. Массы молекул одинаковы

Б. Большей массе соответствует график 1

В. Большей массе соответствует график 2

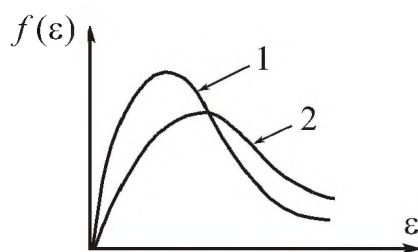


Рис. к тесту №11

11. На рисунке представлены два графика функции распределения Максвелла по кинетической энергии поступательного движения молекул идеального газа. О температурах газа в рассмотренных случаях можно сказать ...

- А. Температуры газа одинаковы
- Б. Более высокой температуре газа соответствует график 1
- В. Более высокой температуре газа соответствует график 2

12. Исходя из распределения Максвелла по компонентам скоростей молекул идеального газа, вычислите значение интеграла $\int_0^{\infty} \varphi(v_x) dv_x / N$.

- А. 0,25
- Б. 0,5
- В. 1
- Г. ∞

13. Исходя из распределения Максвелла по модулю скорости молекул, вычислите значение интеграла $\int_0^{\infty} v^2 F(v) dv$.

- А. kT/m_0
- Б. $2kT/m_0$
- В. $3kT/m_0$
- Г. $4kT/m_0$

14. Определите скорость молекул аргона, при которой значение функции распределения Максвелла по модулю скорости для температуры $T_0 = 300$ К будет таким же, как и для температуры $T = 1500$ К. Молярная масса аргона $\mu = 4 \cdot 10^{-2}$ кг/моль.

- А. $v \approx 136$ м/с
- Б. $v \approx 316$ м/с
- В. $v \approx 533$ м/с
- Г. $v \approx 613$ м/с

15. Определите температуру азота, при которой скоростям молекул $v_1 = 300$ м/с и $v_2 = 600$ м/с соответствуют одинаковые значения функции распределения Максвелла по модулю скорости. Молярная масса азота $\mu = 28 \cdot 10^{-3}$ кг/моль.

- А. $T \approx 238$ К
- Б. $T \approx 423$ К
- В. $T \approx 823$ К
- Г. $T \approx 328$ К

16. Используя распределение Максвелла по модулю скорости молекул, определите абсолютную температуру идеального газа, при которой число молекул в малом интервале скоростей $(v_0, v_0 + dv)$ будет максимальным, где $v_0 = 414$ м/с. Масса молекулы $m_0 = 10^{-25}$ кг.

Ответ: _____ К

17. Определите отношение кинетической энергии молекул, соответствующей наиболее вероятной скорости $\varepsilon(v_{н.в.})$, к наиболее вероятной кинетической энергии молекул идеального газа $\varepsilon_{н.в.}$.

Ответ: _____

18. В однородном поле силы тяжести при повышении температуры центр масс атмосферы Земли ...

- А. Не перемещается
- Б. Перемещается вверх
- В. Перемещается вниз
- Г. Перемещается вдоль поверхности Земли

19. На рисунке представлены два графика распределения давления молекул идеального газа в однородном поле силы тяжести. О температурах газа в рассмотренных случаях можно сказать ...

- А. Температуры газа одинаковы
- Б. Более высокой температуре соответствует график 1
- В. Более высокой температуре соответствует график 2

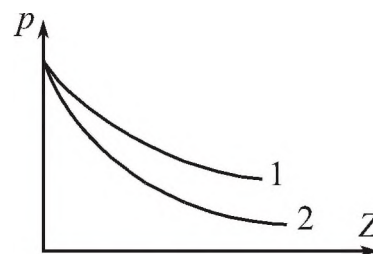


Рис. к тесту №19

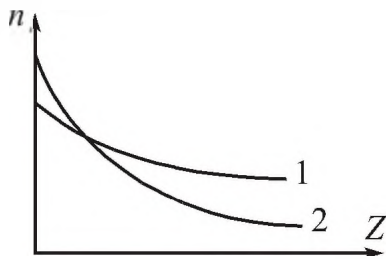


Рис. к тесту №20

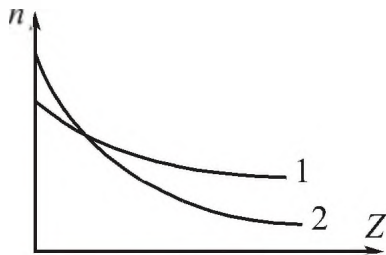


Рис. к тесту №21

20. На рисунке представлены два графика распределения Больцмана молекул идеального газа в однородном поле силы тяжести. О температурах газа в рассмотренных случаях можно сказать ...

- А. Температуры газа одинаковы
- Б. Более высокой температуре газа соответствует график 1
- В. Более высокой температуре газа соответствует график 2

21. На рисунке представлены два графика распределения Больцмана молекул смеси идеальных газов в однородном поле силы тяжести. О массах молекул смеси в рассмотренных случаях можно сказать ...

- А. Массы молекул одинаковы
- Б. Молекулам большей массы соответствует график 1
- В. Молекулам большей массы соответствует график 2

22. Полагая, что температура воздуха и ускорение свободного падения не зависят от высоты, определите, на какой высоте над уровнем моря плотность воздуха в два раза меньше, чем на уровне моря. Молярная масса воздуха $\mu = 29 \cdot 10^{-3}$ кг/моль. Температура воздуха $t = 0^\circ\text{C}$.

- А. $h \approx 5,5$ км
- Б. $h \approx 55$ км
- В. $h \approx 550$ км
- Г. $h \approx 5500$ км

23. Полагая поле силы тяжести однородным, используя распределение Больцмана, оцените массу атмосферы Земли. Радиус Земли принять равным $R_3 = 6370$ км.

- А. $M \approx 5,1 \cdot 10^{18}$ кг
- Б. $M \approx 4,1 \cdot 10^{18}$ кг
- В. $M \approx 3,1 \cdot 10^{18}$ кг
- Г. $M \approx 2,1 \cdot 10^{18}$ кг

24. Полагая поле силы тяжести однородным, используя распределение Больцмана, оцените толщину атмосферы Земли в километрах (принято называть ею высоту, на которой давление уменьшается в e раз). При расчетах считать температуру равной $T = 280$ К, среднюю молярную массу воздуха $\mu = 29 \cdot 10^{-3}$ кг/моль, универсальную газовую постоянную $R = 8,3$ Дж/(моль·К), ускорение свободного падения $g = 10$ м/с².

Ответ: _____ км

25. Ротор центрифуги, заполненной углекислым газом, вращается с частотой $\omega = 300$ рад/с. Молярная масса углекислого газа $\mu = 44 \cdot 10^{-3}$ кг/моль, температура $T = 300$ К, радиус ротора $r = 0,5$ м. Определите отношение концентраций молекул у стенок ротора и в его центре.

- А. $n/n_0 \approx 1,22$
- Б. $n/n_0 \approx 1,42$
- В. $n/n_0 \approx 2,24$
- Г. $n/n_0 \approx 4,42$

§11. Первое начало термодинамики

Обратимся к энергетической стороне процесса изменения состояния термодинамической системы.

Система, находящаяся в термодинамическом равновесии, обладает определенным запасом *внутренней энергии* U , которая складывается из внутренней энергии каждого из тел и энергии взаимодействия между ними. Внутренняя энергия отдельного тела складывается из кинетической энергии поступательного и вращательного движений молекул, потенциальной энергии их взаимодействия, энергии колебательного движения атомов в молекулах, а также энергии различных видов движения частиц в атомах (то есть энергии электронных оболочек атомов и внутриядерной энергии). В нее, однако, не входит кинетическая энергия движения тела как целого и потенциальная энергия в поле внешних сил, действующих на тело.

В термодинамике представляет интерес не сама внутренняя энергия, а ее изменение. Поэтому внутреннюю энергию определяют с точностью до постоянной. В частности, здесь полагают, что внутримолекулярная энергия тел остается постоянной, и эту энергию не учитывают.

Внутренняя энергия является *функцией состояния*. Это означает, что при переходе системы из какого-то первоначального состояния $1 (p_1, V_1, T_1)$ в конечное состояние $2 (p_2, V_2, T_2)$ изменение внутренней энергии ΔU_{1-2} не зависит от того, с помощью какого процесса произошел этот переход, и

$$\Delta U_{1-2} = U_2 - U_1,$$

где U_1, U_2 – внутренняя энергия системы в начальном и в конечном состояниях соответственно. Если над системой совершается циклический процесс, то изменение внутренней энергии при этом $\Delta U_{1-2} = 0$, так как $U_2 = U_1$ (в результате циклического процесса система возвращается в исходное состояние).

С математической точки зрения это свойство означает, что бесконечно малое изменение внутренней энергии dU при любом процессе является полным дифференциалом.

Внутреннюю энергию системы можно изменить двумя способами:

1) теплоизолировать систему и совершить над ней *механическую работу* A или предоставить системе возможность совершить работу над окружающими телами. В первом случае работа считается отрицательной, а во втором – положительной. При этом изменение внутренней энергии

$$\Delta U = -A; \tag{11.1}$$

2) привести систему тел в контакт с более нагретым или менее нагретым телом. При этом система может получать (или отдавать) энергию путем ее непосредственного перехода от других тел (к другим телам) без совершения механической работы. Такой процесс называют *теплопередачей*, а получаемую (или отдаваемую) системой энергию – *количеством теплоты* Q , причем $Q > 0$, если система получает энергию, и $Q < 0$, если она энергию отдает. В этом случае

$$\Delta U = Q. \tag{11.2}$$

Если система совершает механическую работу A и получает энергию Q от других тел, то полное изменение внутренней энергии

$$\Delta U = Q - A.$$

Это соотношение обычно записывают в виде

$$Q = \Delta U + A, \quad (11.3)$$

или в дифференциальной форме

$$\delta Q = dU + \delta A. \quad (11.4)$$

Уравнения (11.3) и (11.4) выражают закон сохранения энергии при тепловых процессах и представляют собой содержание **первого начала термодинамики**: *количество теплоты, сообщенное системе, идет на приращение внутренней энергии системы и на совершение системой работы над внешними телами.*

Необходимо подчеркнуть, что работа и количество теплоты, в отличие от внутренней энергии, зависят не только от начального и конечного состояний системы, но и от процесса, с помощью которого происходило изменение состояния. По этой причине нельзя говорить о приращении работы или теплоты, а имеет смысл говорить только об их количествах в том или ином процессе. Таким образом, δA и δQ в (11.4) представляют собой не приращения этих величин, а их элементарные значения, причем обе эти величины являются алгебраическими, то есть могут иметь как положительные, так и отрицательные значения.

11.1. Работа при изменении объема

Взаимодействие любого тела с соприкасающимися с ним телами можно охарактеризовать давлением, которое оно на них оказывает. С помощью давления можно описать взаимодействие газа со стенками сосуда, а также твердого или жидкого тела со средой, которая его окружает. Перемещение точек приложения сил взаимодействия сопровождается изменением объема тела. Следовательно, работа, совершаемая данным телом над внешними телами, может быть выражена через давление и изменение объема тела.

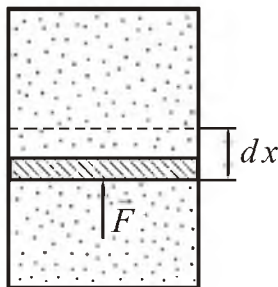


Рис. 11.1

Рассмотрим газ, находящийся в цилиндрическом сосуде сечением S , закрытом плотно пригнанным легко скользящим поршнем (рис. 11.1). Если по каким-либо причинам газ начнет расширяться, он будет перемещать поршень и совершать над ним работу. Элементарная работа δA , совершаемая газом при перемещении поршня на бесконечно малую величину dx (при этом давление p газа можно считать неизменным), равна

$$\delta A = F dx,$$

где F – сила, с которой газ действует на поршень.

Поскольку $F = p S$, то

$$\delta A = p S dx = p dV, \quad (11.5)$$

где $dV = S dx$ – элементарное приращение объема газа.

Как было отмечено выше, работа является алгебраической величиной. Действительно, как следует из (11.5), при расширении тела ($dV > 0$) работа $\delta A > 0$ и тело производит работу над окружающими телами; $\delta A < 0$ при сжатии тела ($dV < 0$), когда работа совершается над телом; если объем тела не меняется ($dV = 0$), то работа $\delta A = 0$. Таким образом, формула (11.5) дает правильное выражение для работы при любых изменениях объема.

Пусть тело в каком-либо процессе переходит из состояния 1 (p_1, V_1, T_1) в состояние 2 (p_2, V_2, T_2). Если изобразить этот процесс на диаграмме $p - V$ (рис. 11.2), то произведенная при этом работа тела допускает наглядную геометрическую интер-

претацию; при увеличении объема на dV при некотором постоянном давлении p , совершаемая телом элементарная работа $\delta A = p dV$ численно равна площади бесконечно узкого заштрихованного прямоугольника. Поэтому полная работа тела A_{1-2} при его расширении от объема V_1 до объема V_2 , складываясь из элементарных работ, изобразится площадью криволинейной трапеции $1-2-V_2-V_1$, заключенной под графиком процесса $1-2$ между двумя крайними вертикальными линиями $V = V_1$ и $V = V_2$. Математически это можно записать в виде интеграла

$$A_{1-2} = \int_{V_1}^{V_2} \delta A = \int_{V_1}^{V_2} p dV. \quad (11.6)$$

Если тело вернуть из состояния 2 в состояние 1 с помощью процесса $2-b-1$ (рис. 11.3), то оно совершит противоположную по знаку работу. Следовательно, за весь круговой процесс $1-a-2-b-1$ работа численно будет равна площади фигуры, ограниченной кривыми процессов, из которых состоит цикл. При этом, если изменение состояния тела описывает цикл в направлении движения часовой стрелки, то работа тела за цикл $A > 0$, если же против, то $A < 0$.

Таким образом, работа определяется не только заданием начального и конечного состояний тела, ее величина зависит также от способа перехода тела из начального состояния в конечное, то есть работа не является функцией состояния.

Очевидно, что выражение (11.6) справедливо в общем случае любого квазистатического процесса изменения объема тела (то есть процесса, состоящего из непрерывной последовательности равновесных состояний; см. §9).

Вычислим работу в изопроцессах, проводимых с идеальным газом.

При изотермическом расширении (сжатии) давление газа меняется в зависимости от объема по закону

$$p = \frac{\nu R T}{V}.$$

Следовательно, работа в изотермическом процессе

$$A_{1-2} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\nu R T}{V} dV = \nu R T \ln \frac{V_2}{V_1}; \quad (11.7)$$

в изобарическом процессе

$$A_{1-2} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p (V_2 - V_1), \quad (11.8)$$

а в изохорическом процессе

$$A_{1-2} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = 0. \quad (11.9)$$

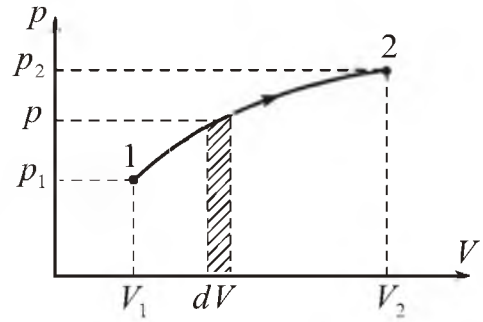


Рис. 11.2

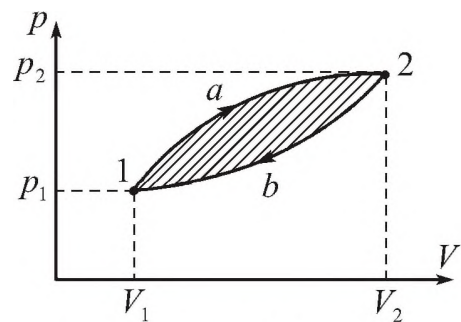


Рис. 11.3

11.2. Внутренняя энергия и теплоемкость

Пусть тело получает элементарное количество теплоты δQ , в результате чего его температура увеличивается на dT градусов. *Теплоемкостью тела* $C_{\text{тела}}$ называется величина, равная количеству теплоты, которое нужно сообщить телу, чтобы увеличить его температуру на один градус:

$$C_{\text{тела}} = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (11.10)$$

Теплоемкость одного килограмма вещества называется *удельной теплоемкостью* c , а теплоемкость одного моля вещества – *молярной теплоемкостью* C . Очевидно, что

$$C_{\text{тела}} = m c = \nu C, \quad (11.11)$$

где m – масса тела; $\nu = m/\mu$ – количество молей в теле.

Количество теплоты δQ , которое следует сообщить телу для изменения его температуры на dT градусов, зависит не только от массы тела, но и от условий, в которых производится нагревание. Поэтому определение теплоемкости (11.10) без указания, какой именно процесс совершается над телом, не имеет смысла.

В термодинамике особое значение имеют теплоемкости при постоянном объеме $(C_{\text{тела}})_V$ и постоянном давлении $(C_{\text{тела}})_p$, определяющие количества теплоты δQ_V и δQ_p при нагревании тела в условиях, когда поддерживаются неизменными соответственно его объем V (изохорический процесс) или давление p (изобарический процесс). На основании (11.10)

$$\delta Q_V = (C_{\text{тела}})_V dT; \quad \delta Q_p = (C_{\text{тела}})_p dT. \quad (11.12)$$

При переходе тела из состояния 1 (p_1, V_1, T_1) в состояние 2 (p_2, V_2, T_2) количества полученной теплоты $(Q_{1-2})_V$ и $(Q_{1-2})_p$ равны соответственно

$$(Q_{1-2})_V = \int_{T_1}^{T_2} (C_{\text{тела}})_V dT; \quad (Q_{1-2})_p = \int_{T_1}^{T_2} (C_{\text{тела}})_p dT. \quad (11.13)$$

Во многих процессах важной характеристикой тела является отношение его теплоемкостей $(C_{\text{тела}})_V$ и $(C_{\text{тела}})_p$

$$\gamma = \frac{(C_{\text{тела}})_p}{(C_{\text{тела}})_V} = \frac{c_p}{c_V} = \frac{C_p}{C_V}, \quad (11.14)$$

которое называется *показателем адиабаты*.

Рассмотрим идеальный газ, взаимодействием молекул которого между собой можно пренебречь. Если газ одноатомный, то его внутренняя энергия состоит только лишь из кинетической энергии поступательного движения молекул (атомов):

$$U = N \langle \varepsilon \rangle, \quad (11.15)$$

где N – число молекул; $\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2} kT$ – средняя кинетическая энергия поступательного движения одной молекулы (см. §9; формула (9.10)). Следовательно, внутренняя энергия одноатомного газа

$$U = N \frac{3}{2} kT = \nu N_A \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} \nu RT. \quad (11.16)$$

Прежде чем найти внутреннюю энергию двухатомного газа, обратимся к теореме о равномерном распределении энергии по степеням свободы, которая была доказана в §10: в состоянии теплового равновесия при температуре T средняя энергия распре-

деляется поровну между всеми степенями свободы молекулы, причем на одну степень свободы приходится энергия, равная $\frac{1}{2} k T$. Напомним, что число степеней свободы системы равно минимальному числу независимых координат, с помощью которых можно однозначно задать положение системы в пространстве. Если система состоит из N невзаимодействующих материальных точек (одноатомный газ), то у каждой материальной точки имеются $i = 3$ степени свободы (три ее декартовы координаты в какой-либо системе отсчета). Эти три степени свободы соответствуют поступательному движению молекулы. Вся система обладает $3N$ поступательными степенями свободы, поэтому ее внутренняя энергия

$$U = 3 N \frac{1}{2} k T,$$

что совпадает с (11.16).

Если молекула идеального газа состоит из двух атомов, расстояние между которыми не изменяется (жесткая двухатомная молекула), что, как правило, выполняется при не слишком высоких температурах, то такая молекула имеет $i = 5$ степеней свободы, из которых три (координаты центра масс молекулы) соответствуют поступательному движению молекулы и две – вращательному движению молекулы вокруг двух взаимно перпендикулярных осей, лежащих в плоскости, перпендикулярной линии, соединяющей атомы и проходящей через центр масс молекулы. Для газа, состоящего из N жестких двухатомных молекул, внутренняя энергия

$$U = \frac{5}{2} N k T = \frac{5}{2} \nu R T.$$

Если температура газа достаточно высока, то, кроме поступательного и вращательного движения молекулы, ее атомы будут совершать колебательное движение. В § 10 было доказано, что на каждую колебательную степень свободы приходится энергия kT , причем на кинетическую и потенциальную ее части приходится одинаковая доля энергии, равная $\frac{1}{2} kT$. В дальнейшем будем считать, что на колебательную степень свободы приходится энергия $\frac{1}{2} kT$, но число колебательных степеней свободы будем удваивать.

Если молекула n -атомная, то у нее есть $i_{\text{пост}} = 3$ поступательные степени свободы, $i_{\text{вращ}} = r$ вращательные (где $r = 3$, если молекула «пространственная», и $r = 2$, если молекула в виде цепочки), $i_{\text{колеб}} = 3n - i_{\text{пост}} - i_{\text{вращ}} = 3n - 3 - r$ колебательные. Тогда число степеней свободы такой молекулы

$$i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} + i_{\text{колеб}} = 3 + r + 2(3n - 3 - r),$$

где множитель «2» учитывает, что число колебательных степеней свободы удваивается.

Объединяя вышесказанное, выражение для внутренней энергии идеального газа можно записать в виде

$$U = \frac{i}{2} \nu R T. \quad (11.17)$$

Из (11.17) следует, что внутренняя энергия идеального газа определяется только его температурой. При переходе тела из состояния 1 в состояние 2 изменение внутренней энергии

$$\Delta U = \frac{i}{2} \nu R \Delta T, \quad (11.18)$$

а элементарное изменение внутренней энергии

$$dU = \frac{i}{2} \nu R dT. \quad (11.19)$$

Из (11.18) видно, что в изотермическом процессе изменение внутренней энергии $\Delta U = 0$.

Если газ изменяет свое состояние при постоянном объеме, то работа газа $\delta A = 0$ и элементарное количество теплоты $\delta Q_V = dU$. Поэтому теплоемкость идеального газа при постоянном объеме

$$(C_{\text{тела}})_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \frac{dU}{dT} = \frac{i}{2} \nu R; \quad C_V = \frac{i}{2} R.$$

В изобарическом процессе $\delta A = p dV = \nu R dT$. Следовательно, теплоемкость идеального газа при постоянном давлении

$$(C_{\text{тела}})_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \frac{dU + \delta A}{dT} = (C_{\text{тела}})_V + \nu R = \frac{i+2}{2} \nu R; \quad C_p = C_V + R = \frac{i+2}{2} R,$$

а показатель адиабаты идеального газа

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{C_V + R}{C_V} = \frac{i+2}{2}. \quad (11.20)$$

Связь молярных теплоемкостей при постоянных давлении и объеме

$$C_p = C_V + R \quad (11.21)$$

называется *уравнением (формулой) Майера*.

Как следует из (11.20), для идеального одноатомного газа $\gamma = \frac{5}{3}$, а для газа, состоящего из жестких двухатомных молекул, $\gamma = \frac{7}{5}$. Однако, как показывает опыт, при очень низких температурах показатель адиабаты двухатомной молекулы $\gamma \approx \frac{5}{3}$, то есть такая молекула имеет только три степени свободы и при этом, естественно, закон о равномерном распределении энергии не выполняется. Ответ на вопрос о распределении энергии при низких температурах дает квантовая механика.

Выразим внутреннюю энергию идеального газа (11.17) через его молярную теплоемкость при постоянном объеме и показатель адиабаты

$$U = \nu C_V T = \frac{\nu R T}{\gamma - 1} \quad (11.22)$$

и запишем первое начало термодинамики (11.4) в виде

$$\delta Q = \nu C_V dT + p dV = \frac{\nu R dT}{\gamma - 1} + p dV. \quad (11.23)$$

В заключение рассмотрим газ, подчиняющийся уравнению Ван-дер-Ваальса.

В отличие от идеального газа, внутренняя энергия которого складывается из кинетической энергии теплового движения его молекул и энергии движения атомов в молекулах, в случае реального газа следует учитывать также потенциальную энергию взаимодействия молекул, которая обусловлена силами притяжения между ними.

Наличие сил притяжения приводит к возникновению «внутреннего» давления на газ

$$p' = \nu^2 \frac{a}{V^2},$$

с которым слой газа, находящийся вблизи стенки сосуда, действует на остальную массу газа (см. §9; п. 9.4).

Работа, которая затрачивается на преодоление сил притяжения, действующих между молекулами газа, идет на увеличение потенциальной энергии системы (обозначим ее $U_{\text{вз}}$):

$$dU_{\text{вз}} = \delta A.$$

Следовательно,

$$U_{вз} = \int \delta A + \text{const} = \int p' dV + \text{const} = \int v^2 \frac{a}{V^2} dV + \text{const} = -v^2 \frac{a}{V} + \text{const},$$

где знак «-» означает, что молекулярные силы, создающие внутреннее давление p' , являются силами притяжения.

Прибавив $U_{вз}$ к энергии теплового движения молекул и определив внутреннюю энергию с точностью до постоянной, получим выражение для внутренней энергии реального газа в виде

$$U = \nu C_V T - v^2 \frac{a}{V}. \quad (11.24)$$

Как видим, внутренняя энергия реального газа растет с повышением температуры и увеличением объема.

11.3. Адиабатический процесс

Рассмотрим некоторые простейшие термодинамические процессы (кроме изохорического, изобарического и изотермического).

Очень простым процессом является *расширение газа в пустоту*: газ вначале находится в части теплоизолированного сосуда, отделенной от другой части жесткой перегородкой, а после открытия отверстия в перегородке заполняет весь сосуд. При таком расширении газ не совершает никакой работы ($\delta A = 0$). Если при этом газ расширяется без теплообмена с окружающей средой ($\delta Q = 0$), то на основании первого начала термодинамики получим, что

$$U_1 = U_2, \quad (11.25)$$

то есть внутренняя энергия газа не изменяется. Равенство (11.25) справедливо как для идеального, так и для реального газа, но физический смысл для обоих случаев совершенно различен.

Для идеального газа равенство (11.25) означает равенство температур ($T_1 = T_2$), то есть при расширении идеального газа в пустоту его температура не изменяется.

Для реального газа из равенства (11.25) следует

$$\nu C_V T_1 - v^2 \frac{a}{V_1} = \nu C_V T_2 - v^2 \frac{a}{V_2}.$$

Так как $V_2 > V_1$, то $T_1 > T_2$. Следовательно, при расширении в пустоту газ охлаждается. Изменение внутренней энергии реального газа при расширении положено в основу принципа действия машин для сжижения газов.

Более сложным процессом является *адиабатический процесс*.

Для адиабатического процесса характерно, что газ все время остается под внешним давлением, равным давлению самого газа. Другое условие адиабатичности состоит в том, что в течение всего процесса газ остается теплоизолированным от внешней среды, то есть никуда не отдает и ниоткуда не получает теплоту.

Наиболее просто представить себе адиабатическое расширение (или сжатие) газа, находящегося в теплоизолированном цилиндрическом сосуде, снабженном поршнем. Для выполнения первого условия адиабатичности поршень должен двигаться достаточно медленно, чтобы газ, следующий за поршнем, успевал перейти в состояние термодинамического равновесия, соответствующего мгновенному положению поршня. При слишком быстром движении поршня газ не успевал бы следовать за ним и под поршнем возникала бы область пониженного давления, в которую

бы и расширялся остальной газ; такой процесс не был бы адиабатическим. Анализ показывает, что условие адиабатичности выполняется, если скорость поршня мала по сравнению со скоростью звука в газе. Для выполнения второго условия требуется, с другой стороны, достаточная быстрота процесса, так как за время его протекания газ не должен успеть обменяться теплотой с окружающей средой.

При адиабатическом процессе уже нельзя утверждать, что остается постоянной внутренняя энергия газа, поскольку газ при расширении совершает работу (или, при сжатии, над ним совершается работа).

Запишем первое начало термодинамики (11.23) с учетом условия теплоизоляции $\delta Q = 0$ в виде

$$0 = \nu C_V dT + p dV. \quad (11.26)$$

Взяв дифференциал от обеих частей уравнения Менделеева – Клапейрона

$$pV = \nu RT,$$

получим

$$p dV + V dp = \nu R dT. \quad (11.27)$$

Исключим температуру в выражениях (11.26)–(11.27):

$$dT = \frac{p dV + V dp}{\nu R}; \quad 0 = C_V \frac{p dV + V dp}{R} + p dV; \quad (C_V + R) p dV = -C_V V dp.$$

Отсюда с учетом определения показателя адиабаты (11.20) и формулы Майера (11.21) находим:

$$\frac{C_p}{C_V} \frac{dV}{V} = -\frac{dp}{p}; \quad \frac{C_p}{C_V} \int \frac{dV}{V} = -\int \frac{dp}{p} + \text{const}; \quad \gamma \ln V = -\ln p + \text{const}.$$

Следовательно,

$$p V^\gamma = \text{const}. \quad (11.28)$$

Соотношение (11.28) называется *уравнением Пуассона* и представляет собой *уравнение адиабаты* в переменных $p-V$.

Дифференцируя уравнение изотермы (9.23) и уравнение адиабаты (11.28), получим соответственно:

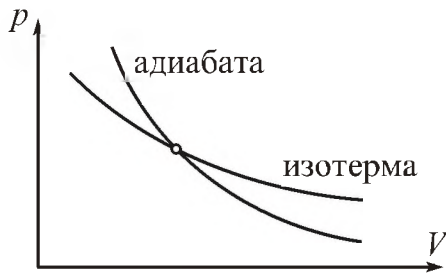


Рис. 11.4

$$V dp + p dV = 0; \quad \frac{dp}{dV} = -\frac{p}{V};$$

$$V^\gamma dp + p \gamma V^{\gamma-1} dV = 0; \quad \frac{dp}{dV} = -\gamma \frac{p}{V}.$$

Таким образом, тангенс угла наклона касательной у адиабаты в γ раз больше, чем у изотермы. Поскольку $\gamma > 1$, то на диаграмме $p-V$ адиабата идет круче изотермы (рис. 11.4).

С помощью уравнения Менделеева – Клапейрона уравнение адиабаты можно записать в переменных $T-V$ и $p-T$:

$$T V^{\gamma-1} = \text{const}; \quad p^{1-\gamma} T^\gamma = \text{const}. \quad (11.29)$$

Работу, которую совершает газ в адиабатическом процессе, можно найти с помощью первого начала термодинамики (11.4) при условии, что $\delta Q = 0$, и выражения для внутренней энергии, представленного в виде (11.22):

$$\delta A = -dU; \quad A_{1-2} = -\Delta U = -\frac{\nu R \Delta T}{\gamma - 1} = \frac{\nu R (T_1 - T_2)}{\gamma - 1} = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1}, \quad (11.30)$$

или непосредственным интегрированием:

$$A_{1-2} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p_1 V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma} = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right] = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1}, \quad (11.31)$$

где учтено, что $p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$.

11.4. Политропический процесс

Опыт показывает, что во многих процессах теплоемкость в широком диапазоне температур почти не меняется. Такие процессы называются *политропическими*. К ним, в частности, относятся изотермический, изобарический, изохорический и адиабатический процессы.

Найдем уравнение политропы для идеального газа. Для этого запишем первое начало термодинамики (11.23) с учетом условия $C = \text{const}$ в виде

$$\nu C dT = \nu C_V dT + p dV. \quad (11.32)$$

Далее поступим таким же образом, как при получении уравнения адиабатического процесса. Исключив температуру в (11.32) с помощью (11.27)

$$\nu C \frac{p dV + V dp}{\nu R} = \nu C_V \frac{p dV + V dp}{\nu R} + p dV, \quad (11.33)$$

находим:

$$(C - C_V - R) p dV + (C - C_V) V dp = 0; \quad (C - C_p) \frac{dV}{V} = - (C - C_V) \frac{dp}{p}.$$

Отсюда получим:

$$\frac{C - C_p}{C - C_V} \frac{dV}{V} = - \frac{dp}{p}; \quad \frac{C - C_p}{C - C_V} \int \frac{dV}{V} = - \int \frac{dp}{p} + \text{const}; \quad \ln V^n + \ln p = \text{const},$$

где введено обозначение

$$n = \frac{C - C_p}{C - C_V}, \quad (11.34)$$

называемое *показателем политропы*. Следовательно, *уравнение политропы*

$$pV^n = \text{const}. \quad (11.35)$$

При $C = C_V$ из (11.33) следует, что $p dV = 0$, то есть $V = \text{const}$. Таким образом, политропический процесс при $C = C_V$ (или $n \rightarrow \infty$) является изохорическим. При $n = 0$ теплоемкость газа $C = C_p$ и процесс является изобарическим, при $n = 1$ – изотермическим и при $n = \gamma$ – адиабатическим.

Поскольку уравнение политропы аналогично уравнению Пуассона, то, очевидно, выражение для работы в политропическом процессе будет таким же, как и в случае адиабатического процесса при замене показателя адиабаты γ на показатель политропы n .

Краткие выводы

1. Внутренняя энергия тела складывается из кинетической энергии поступательного и вращательного движений молекул, потенциальной энергии их взаимодействия, энергии колебательного движения атомов в молекулах, а также энергии различных видов движения частиц в атомах. Внутренняя энергия тела является функцией состояния. *Внутренняя энергия системы* складывается из внутренней энергии каждого из тел и энергии взаимодействия между ними.

2. Первое начало термодинамики: количество теплоты, сообщенное системе, идет на приращение внутренней энергии системы и на совершение системой работы над внешними телами:

$$Q = \Delta U + A; \quad \delta Q = dU + \delta A.$$

3. Теплоемкостью тела называется величина, равная количеству теплоты, которое нужно сообщить телу, чтобы увеличить его температуру на один градус:

$$C_{\text{тела}} = \frac{\delta Q}{dT}.$$

Теплоемкость одного килограмма вещества называется *удельной теплоемкостью* c , а теплоемкость одного моля вещества – *молярной теплоемкостью* C :

$$C_{\text{тела}} = m c = \nu C.$$

4. Молярные теплоемкости идеального газа при постоянном объеме и постоянном давлении через число степеней свободы:

$$C_V = \frac{i}{2} R; \quad C_P = \frac{i+2}{2} R.$$

5. Уравнение (формула) Майера:

$$C_P = C_V + R.$$

6. Внутренняя энергия идеального газа

$$U = \nu C_V T.$$

7. Внутренняя энергия реального газа

$$U = \nu C_V T - \nu^2 \frac{a}{V}.$$

8. Адиабатическим называется процесс, протекающий без теплообмена с внешней средой. Уравнение адиабатического процесса (*уравнение Пуассона*)

$$p V^\gamma = \text{const},$$

где $\gamma = C_P / C_V$ – *показатель адиабаты*.

9. Политропическим называется процесс, в котором теплоемкость тела остается постоянной. Уравнение политропического процесса

$$p V^n = \text{const},$$

где $n = (C - C_P) / (C - C_V)$ – *показатель политропы*.

10. Работа при изменении объема тела

$$A_{1-2} = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

численно равна площади, заключенной под графиком процесса на диаграмме $p - V$ между двумя крайними вертикальными линиями $V = V_1$ и $V = V_2$. В круговом процессе работа численно равна площади фигуры на диаграмме $p - V$, ограниченной кривыми процессов, из которых состоит цикл.

Работа идеального газа:

а) в изотермическом процессе

$$A_{1-2} = \nu R T \ln \frac{V_2}{V_1};$$

б) в изобарическом процессе

$$A_{1-2} = p (V_2 - V_1);$$

в) в изохорическом процессе

$$A_{1-2} = 0;$$

г) в адиабатическом (если $\alpha = \gamma$) и политропическом (если $\alpha = n$) процессе

$$A_{1-2} = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\alpha - 1} \right] = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\alpha - 1}.$$

Вопросы для самоконтроля и повторения

1. Из чего складывается внутренняя энергия тела?
2. Сформулируйте первое начало (закон) термодинамики.
3. Возможен ли процесс, в котором идеальный газ получает теплоту, а его внутренняя энергия уменьшается?
4. В каком процессе количество теплоты, сообщаемое идеальному газу, полностью идет на увеличение его внутренней энергии?
5. В каком процессе работа, совершаемая идеальным газом, пропорциональна изменению его объема?
6. Чему равна работа, совершаемая одним молем идеального газа при повышении его температуры на один градус в изобарическом процессе?
7. В ходе какого процесса работа, совершаемая идеальным газом, равна убыли его внутренней энергии?
8. Линейная упругая молекула состоит из трех атомов. Каково число степеней свободы у такой молекулы?
9. Газ состоит из жестких двухатомных молекул, концентрация которых равна n . При некоторой температуре средняя кинетическая энергия молекул равна $\langle \varepsilon \rangle$. Каково давление такого газа?
10. Получите выражение для работы в политропическом процессе с помощью первого начала термодинамики.

Задачи

1. Один моль идеального одноатомного газа нагревают на $\Delta T = 30$ К так, что его давление изменяется в зависимости от объема, занимаемого газом, по закону $p = \alpha V$, где α – положительная постоянная. Определите:
 - 1) приращение внутренней энергии газа;
 - 2) работу, совершенную газом;
 - 3) количество теплоты, сообщенное газу;
 - 4) молярную теплоемкость газа в этом процессе.

Решение

Решение задач термодинамики основано на использовании уравнения, выражающего первое начало термодинамики. При этом следует помнить, что внутренняя энергия является функцией состояния, ее изменение не зависит от процесса и определяется лишь начальным и конечным состояниями системы, а работа в процессе численно равна площади под графиком процесса на диаграмме $p - V$. Если в качестве системы рассматривается идеальный газ, то используются те же правила, что были рассмотрены при решении задач в §9. Однако здесь в случае изопроцессов обычно удобно использовать не уравнения изопроцессов, а уравнение Менделеева – Клапейрона, записав его в начальном и конечном состояниях газа.

Обратимся к нашей задаче.

Изменение внутренней энергии газа не зависит от процесса, с помощью которого происходило нагревание, и для идеального газа равно

$$\Delta U = \nu C_V \Delta T, \quad (1)$$

где в случае одноатомного газа молярная теплоемкость при постоянном объеме $C_V = \frac{3}{2} R$. Следовательно,

$$\Delta U = \frac{3}{2} \nu R \Delta T \approx 374 \text{ Дж.}$$

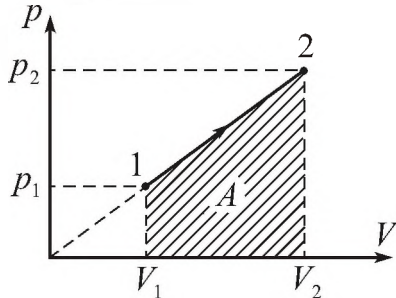


Рис. к задаче №1

По условию задачи газ расширяется так, что давление газа и занимаемый им объем связаны линейной зависимостью $p = \alpha V$. Работа расширения в этом случае может быть определена как площадь трапеции (см. рисунок), ограниченной графиком зависимости давления от объема и вертикальными линиями $V = V_1$ и $V = V_2$:

$$A = \frac{1}{2} (p_1 + p_2) (V_2 - V_1). \quad (2)$$

Поскольку зависимость давления газа от занимаемого им объема не является изопроцессом, то для решения задачи уравнения состояния газа до и после нагревания

$$p_1 V_1 = \nu R T_1; \quad p_2 V_2 = \nu R T_2 \quad (3)$$

необходимо дополнить уравнением процесса, записанным в указанных состояниях:

$$p_1 = \alpha V_1; \quad p_2 = \alpha V_2. \quad (4)$$

Подставив (4) в (3), получим:

$$\alpha V_1^2 = \nu R T_1; \quad \alpha V_2^2 = \nu R T_2. \quad (5)$$

Следовательно, работа газа (2) с учетом выражений (4) и (5)

$$A = \frac{\alpha V_1 + \alpha V_2}{2} (V_2 - V_1) = \frac{\alpha (V_2^2 - V_1^2)}{2} = \frac{\nu R (T_2 - T_1)}{2} = \frac{\nu R \Delta T}{2} \approx 124,6 \text{ Дж.} \quad (6)$$

Подставив (1) и (6) в уравнение

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

выражающее первое начало термодинамики, найдем количество теплоты, сообщенное газу:

$$Q = \frac{3}{2} \nu R \Delta T + \frac{1}{2} \nu R \Delta T = 2 \nu R \Delta T \approx 498,6 \text{ Дж.}$$

Молярная теплоемкость газа в данном процессе

$$C = \frac{Q}{\nu \Delta T} = 2 R \approx 16,62 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Ответ: 1) $\Delta U = \frac{3}{2} \nu R \Delta T \approx 374 \text{ Дж}$; 2) $A = \frac{1}{2} \nu R \Delta T \approx 124,6 \text{ Дж}$;

3) $Q = 2 \nu R \Delta T \approx 498,6 \text{ Дж}$; 4) $C = 2 R \approx 16,62 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$.

2. Один моль идеального газа с показателем адиабаты γ расширяется от объема V_1 до объема V_2 так, что давление газа изменяется в зависимости от объема по закону $p = p_0 + \alpha/V$, где p_0 и α – известные положительные постоянные. Определите:

- 1) приращение внутренней энергии газа;
- 2) работу, совершенную газом;
- 3) количество теплоты, сообщенное газу;
- 4) молярную теплоемкость газа как функцию его объема.

Решение

Изменение внутренней энергии газа не зависит от процесса, с помощью которого происходило нагревание, и для газа с показателем адиабаты γ равно

$$\Delta U = \frac{\nu R \Delta T}{\gamma - 1} = \frac{\nu R (T_2 - T_1)}{\gamma - 1}.$$

Запишем уравнение Менделеева – Клапейрона и уравнение процесса в начальном и конечном состояниях газа:

$$p_1 V_1 = \nu R T_1; \quad p_2 V_2 = \nu R T_2; \quad p_1 = p_0 + \alpha/V_1; \quad p_2 = p_0 + \alpha/V_2.$$

Отсюда получим:

$$p_0 V_1 + \alpha = \nu R T_1; \quad p_0 V_2 + \alpha = \nu R T_2; \quad p_0 (V_2 - V_1) = \nu R (T_2 - T_1).$$

Следовательно,

$$\Delta U = \frac{p_0 (V_2 - V_1)}{\gamma - 1}.$$

График процесса $p = p_0 + \alpha/V$ на диаграмме $p-V$ представляет собой некоторую кривую. Поэтому работу газа определить геометрически, как это было сделано в задаче №1, здесь нельзя. Работа расширения в этом случае может быть определена только с помощью интегрирования:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \left(p_0 + \frac{\alpha}{V} \right) dV = \int_{V_1}^{V_2} p_0 dV + \alpha \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = p_0 (V_2 - V_1) + \alpha \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

На основании первого начала термодинамики количество теплоты, сообщенное газу,

$$Q = \Delta U + A = \frac{p_0 (V_2 - V_1)}{\gamma - 1} + p_0 (V_2 - V_1) + \alpha \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{\gamma p_0 (V_2 - V_1)}{\gamma - 1} + \alpha \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Представим молярную теплоемкость газа

$$C = \frac{\delta Q}{\nu dT}$$

в данном процессе с учетом первого начала термодинамики

$$\delta Q = \frac{\nu R dT}{\gamma - 1} + p dV$$

в виде

$$C = \frac{R}{\gamma - 1} + \left(p_0 + \frac{\alpha}{V} \right) \frac{dV}{\nu dT}.$$

Записав уравнение Менделеева – Клапейрона с учетом уравнения процесса

$$\left(p_0 + \frac{\alpha}{V} \right) V = \nu R T; \quad p_0 V + \alpha = \nu R T$$

и продифференцировав его, получим:

$$p_0 dV = \nu R dT; \quad \frac{dV}{dT} = \frac{\nu R}{p_0}; \quad C = \frac{R}{\gamma - 1} + \left(p_0 + \frac{\alpha}{V} \right) \frac{R}{p_0} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1} + \frac{\alpha R}{V p_0}.$$

Ответ: 1) $\Delta U = \frac{p_0 (V_2 - V_1)}{\gamma - 1}$; 2) $A = p_0 (V_2 - V_1) + \alpha \ln \frac{V_2}{V_1}$;

3) $Q = \frac{\gamma p_0 (V_2 - V_1)}{\gamma - 1} + \alpha \ln \frac{V_2}{V_1}$; 4) $C = \frac{\gamma R}{\gamma - 1} + \frac{\alpha R}{V p_0}$.

3. Идеальный одноатомный газ расширили от объема $V_1 = 2$ л до объема $V_2 = 4$ л так, что его давление изменялось в зависимости от объема, занимаемого газом, по закону $p = \alpha V$, где $\alpha = 10^8$ Па/м³. Затем давление газа уменьшили изотермически до первоначального значения. Определите:

- 1) изменение внутренней энергии газа;
- 2) работу, совершенную газом;
- 3) количество теплоты, сообщенное газу.

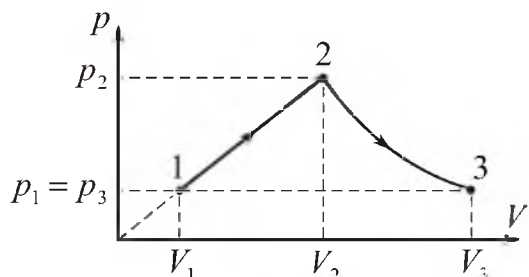


Рис. к задаче №3

Решение

Изобразим на диаграмме $p-V$ графики процессов, в которых участвовал газ.

Рассмотрим последовательно все процессы, записав для каждого из них выражения для изменения внутренней энергии, работы и количества теплоты, согласно обозначениям, принятым на рисунке:

$$\Delta U_{1-2} = \nu C_V (T_2 - T_1); \quad A_{1-2} = \frac{1}{2} (p_1 + p_2) (V_2 - V_1); \quad Q_{1-2} = \Delta U_{1-2} + A_{1-2};$$

$$\Delta U_{2-3} = \nu C_V (T_3 - T_2) = \nu C_V (T_2 - T_2) = 0; \quad A_{2-3} = \nu R T_2 \ln \frac{V_3}{V_2}; \quad Q_{2-3} = A_{2-3},$$

где работа A_{1-2} определена как площадь трапеции $1-2-V_2-V_1$, а работа A_{2-3} – по известному выражению для работы в изотермическом процессе.

Запишем уравнение Менделеева – Клапейрона в начальном и конечном состояниях газа на каждом из участков и уравнение процесса $1-2$ в состояниях 1 и 2 (см. решение задачи №1):

$$p_1 V_1 = \nu R T_1; \quad p_2 V_2 = \nu R T_2; \quad p_1 V_3 = \nu R T_2; \quad p_1 = \alpha V_1; \quad p_2 = \alpha V_2.$$

Следовательно,

$$T_1 = \frac{p_1 V_1}{\nu R} = \frac{\alpha V_1^2}{\nu R}; \quad T_2 = \frac{p_2 V_2}{\nu R} = \frac{\alpha V_2^2}{\nu R}; \quad V_3 = \frac{\nu R T_2}{p_1} = \frac{\alpha V_2^2}{\alpha V_1} = \frac{V_2^2}{V_1};$$

$$\Delta U = \Delta U_{1-2} + \Delta U_{2-3} = \nu C_V (T_2 - T_1) = \frac{3}{2} \nu R \left\{ \frac{\alpha V_2^2}{\nu R} - \frac{\alpha V_1^2}{\nu R} \right\} = \frac{3\alpha (V_2^2 - V_1^2)}{2} = 1,8 \text{ кДж};$$

$$A = A_{1-2} + A_{2-3} = \frac{(p_1 + p_2)(V_2 - V_1)}{2} + \nu R T_2 \ln \frac{V_3}{V_2} = \frac{\alpha (V_2^2 - V_1^2)}{2} + \alpha V_2^2 \ln \frac{V_2}{V_1} \approx 1,7 \text{ кДж};$$

$$Q = Q_{1-2} + Q_{2-3} = \Delta U + A = 2\alpha (V_2^2 - V_1^2) + \alpha V_2^2 \ln \frac{V_2}{V_1} \approx 3,5 \text{ кДж},$$

где учтено, что в случае одноатомного газа $C_V = \frac{3}{2} R$.

Ответ: 1) $\Delta U = \frac{3}{2} \alpha (V_2^2 - V_1^2) = 1,8$ кДж;

2) $A = \frac{1}{2} \alpha (V_2^2 - V_1^2) + \alpha V_2^2 \ln (V_2/V_1) \approx 1,7$ кДж;

3) $Q = 2\alpha (V_2^2 - V_1^2) + \alpha V_2^2 \ln (V_2/V_1) \approx 3,5$ кДж.

4. Один моль кислорода, первоначально находившегося при температуре $T_1 = 290$ К, адиабатически сжали. В результате сжатия давление газа возросло в $n = 10$ раз. Определите:

- 1) температуру кислорода в конечном состоянии;
- 2) работу, совершенную над газом.

Решение

Адиабатический процесс протекает при условии, что в течение всего процесса газ остается теплоизолированным от внешней среды. В таком процессе $Q = 0$, и на основании первого начала термодинамики

$$Q = \Delta U + A$$

работа газа над внешними телами

$$A = -\Delta U = -\nu C_V \Delta T = -\nu C_V (T_2 - T_1),$$

где C_V – молярная теплоемкость газа при постоянном объеме (в нашем случае двухатомного газа $C_V = \frac{5}{2}R$); T_2 – конечная температура газа.

Следовательно, при адиабатическом сжатии работа

$$A' = -A = \nu C_V (T_2 - T_1),$$

совершаемая над газом, идет на увеличение его внутренней энергии.

Для определения температуры T_2 воспользуемся уравнением Менделеева – Клапейрона, записав его в начальном и конечном состояниях газа,

$$p_1 V_1 = \nu R T_1; \quad p_2 V_2 = \nu R T_2 \quad (1)$$

и уравнением адиабаты в виде

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma, \quad (2)$$

где $\gamma = \frac{7}{5}$ – показатель адиабаты двухатомного газа.

Из уравнений (1)–(2) получим:

$$T_2 = \frac{p_2 V_2}{\nu R} = \frac{p_2 V_2}{p_1 V_1} T_1; \quad \frac{V_2}{V_1} = \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{1/\gamma}. \quad (3)$$

Следовательно,

$$T_2 = \frac{p_2}{p_1} \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{1/\gamma} T_1 = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{(\gamma-1)/\gamma} T_1 = n^{(\gamma-1)/\gamma} T_1 = n^{2/7} T_1 \approx 560 \text{ К};$$

$$A' = \nu C_V T_1 (n^{(\gamma-1)/\gamma} - 1) = \frac{5}{2} \nu R T_1 (n^{2/7} - 1) \approx 5,6 \text{ кДж.}$$

Работу в адиабатном процессе можно также найти, используя известную формулу (11.31)

$$A = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1},$$

записав ее с учетом (1) и (3).

Ответ: 1) $T_2 = n^{2/7} T_1 \approx 560 \text{ К}$; 2) $A' = \frac{5}{2} \nu R T_1 (n^{2/7} - 1) \approx 5,6 \text{ кДж}$.

5. Определите молярную теплоемкость идеального газа в политропическом процессе $p V^n = \text{const}$, где n – показатель политропы. Показатель адиабаты газа γ .

Решение

Используя определения показателей адиабаты и политропы идеального газа

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V}; \quad n = \frac{C - C_p}{C - C_V},$$

с помощью формулы Майера

$$C_p = C_V + R$$

представим молярную теплоемкость газа при постоянном объеме C_V и его молярную теплоемкость C через показатели адиабаты и политропы:

$$C_V = \frac{R}{\gamma - 1}; \quad C = C_V - \frac{R}{n - 1}.$$

Следовательно, молярная теплоемкость газа с показателем адиабаты γ в политропическом процессе с показателем политропы n

$$C = R \frac{n - \gamma}{(\gamma - 1)(n - 1)}$$

Ответ: $C = R \frac{n - \gamma}{(\gamma - 1)(n - 1)}$

6. Идеальный газ участвует в процессе, в котором его молярная теплоемкость в зависимости от температуры изменяется по закону $C = C_V + \alpha T$, где C_V – молярная теплоемкость газа при постоянном объеме; α – известная постоянная. Определите уравнение процесса в переменных (T, V) .

Решение

Поскольку, по определению, молярная теплоемкость

$$C = \frac{\delta Q}{\nu dT},$$

то

$$\delta Q = \nu C dT,$$

или с учетом условия задачи

$$\delta Q = \nu (C_V + \alpha T) dT. \quad (1)$$

Запишем первое начало термодинамики

$$\delta Q = \nu C_V dT + p dV$$

с учетом (1) в виде

$$\nu (C_V + \alpha T) dT = \nu C_V dT + p dV.$$

Отсюда получим

$$\nu \alpha T dT = p dV. \quad (2)$$

С помощью уравнения Менделеева – Клапейрона выразим давление газа через его объем и температуру

$$p = \frac{\nu R T}{V}$$

и подставим в (2):

$$\nu \alpha T dT = \frac{\nu R T}{V} dV.$$

Отсюда находим:

$$\frac{\alpha}{R} dT = \frac{dV}{V}; \quad \frac{\alpha}{R} \int dT = \int \frac{dV}{V} + \text{const}; \quad \frac{\alpha}{R} T = \ln V + \text{const}.$$

Следовательно,

$$\ln \exp \left\{ \frac{\alpha}{R} T \right\} = \ln V + \text{const}; \quad V^{-1} \exp \left\{ \frac{\alpha}{R} T \right\} = \text{const}.$$

Ответ: $V^{-1} \exp \left\{ \frac{\alpha}{R} T \right\} = \text{const}.$

7. В сосуде объемом $V_1 = 1$ л находится воздух при давлении $p_1 = 3 \cdot 10^4$ Па и температуре $T_1 = 280$ К, а в сосуде объемом $V_2 = 2$ л – воздух при давлении $p_2 = 1,2 \cdot 10^5$ Па и температуре $T_2 = 300$ К. Какое давление и температура установятся в сосудах после их соединения? Теплообменом с окружающей средой и стенками сосуда пренебречь.

Решение

Запишем уравнение Менделеева – Клапейрона для одного и другого газа до соединения сосудов

$$p_1 V_1 = \nu_1 R T_1; \quad p_2 V_2 = \nu_2 R T_2 \quad (1)$$

и для смеси газов после соединения

$$p (V_1 + V_2) = (\nu_1 + \nu_2) R T, \quad (2)$$

где p, T – давление и температура, которые установятся в сосудах после их соединения. Отсюда получим

$$p = \frac{(\nu_1 + \nu_2) R T}{V_1 + V_2}.$$

Так как система теплоизолирована, то внутренняя энергия смеси газов будет равна сумме внутренних энергий компонентов:

$$U_1 + U_2 = U,$$

или по-другому:

$$\nu_1 C_V T_1 + \nu_2 C_V T_2 = (\nu_1 + \nu_2) C_V T, \quad (3)$$

где C_V – молярная теплоемкость воздуха при постоянном объеме.

С учетом уравнений (1)–(2) выражение (3) представим в виде

$$p_1 V_1 + p_2 V_2 = p (V_1 + V_2),$$

откуда найдем давление, которое установится в сосудах:

$$p = \frac{p_1 V_1 + p_2 V_2}{V_1 + V_2} = 9 \cdot 10^4 \text{ Па}. \quad (4)$$

Подставив (4) в (2) с учетом (1), найдем температуру воздуха после соединения сосудов:

$$T = \frac{p (V_1 + V_2)}{(\nu_1 + \nu_2) R} = \frac{p_1 V_1 + p_2 V_2}{(\nu_1 + \nu_2) R} = \frac{p_1 V_1 + p_2 V_2}{\frac{p_1 V_1}{T_1} + \frac{p_2 V_2}{T_1}} = T_1 T_2 \frac{p_1 V_1 + p_2 V_2}{p_1 V_1 T_2 + p_2 V_2 T_1} \approx 298 \text{ К}.$$

Ответ: $p = \frac{p_1 V_1 + p_2 V_2}{V_1 + V_2} = 9 \cdot 10^4 \text{ Па}; T = T_1 T_2 \frac{p_1 V_1 + p_2 V_2}{p_1 V_1 T_2 + p_2 V_2 T_1} \approx 298 \text{ К}.$

8. Внутри закрытого с обоих торцов горизонтального цилиндра находится поршень, который можно перемещать, не нарушая герметичности цилиндра. Первоначально поршень делит цилиндр на две равные части, каждая объемом V_0 , в которых находится идеальный газ при одинаковых температурах и давлении, равном p_0 . Какую работу необходимо совершить, чтобы, медленно двигая поршень, изотермически увеличить объем одной части газа в n раз по сравнению с объемом другой части? Трения нет.

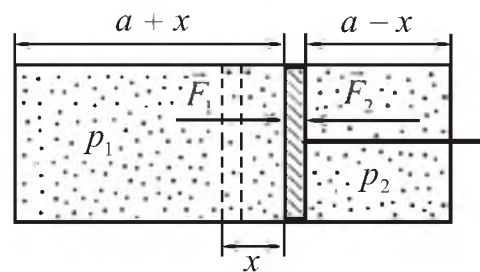


Рис. к задаче №8

Решение

При перемещении поршня давления по разные стороны от него будут меняться: в части цилиндра, в которой объем газа увеличится, давление уменьшится, а в другой части – увеличится. В результате со стороны газа на поршень будет действовать результирующая сила

$$\vec{F} = \vec{F}_1 + \vec{F}_2; \quad F = F_2 - F_1,$$

где силы давления $F_1 = p_1 S$, $F_2 = p_2 S$; S – площадь поперечного сечения цилиндра. При этом сила \vec{F} направлена противоположно перемещению поршня.

Рассмотрим промежуточное положение поршня, при его перемещении из начального положения на величину x .

На основании закона Бойля – Мариотта получим:

$$p_1 (a + x) S = p_0 V_0; \quad p_2 (a - x) S = p_0 V_0,$$

где a – половина длины цилиндра.

Следовательно, на поршень будет действовать сила

$$F = (p_2 - p_1) S = \frac{p_0 V_0}{a - x} - \frac{p_0 V_0}{a + x} = \frac{2 p_0 V_0 x}{a^2 - x^2}.$$

Работа внешней силы $\vec{F}' = -\vec{F}$ при перемещении поршня на расстояние b

$$A = \int_0^b F' dx = \int_0^b \frac{2 p_0 V_0 x}{a^2 - x^2} dx;$$

$$A = -p_0 V_0 \int_0^b \frac{d(a^2 - x^2)}{a^2 - x^2} = -p_0 V_0 \ln(a^2 - x^2) \Big|_0^b = p_0 V_0 \ln \frac{a^2}{a^2 - b^2}.$$

Поскольку в конечном положении поршня объем одной части газа в n раз больше объема другой части, то

$$(a + b) S = n (a - b) S; \quad b = a \frac{n - 1}{n + 1}.$$

Следовательно,

$$A = p_0 V_0 \ln \frac{(n + 1)^2}{(n + 1)^2 - (n - 1)^2} = p_0 V_0 \ln \frac{(n + 1)^2}{4 n}.$$

Ответ: $A = p_0 V_0 \ln \frac{(n + 1)^2}{4 n}$.

9. Какое количество теплоты надо сообщить углекислому газу, взятому в количестве $\nu = 3$ моль, чтобы при расширении газа в вакуум от объема $V_1 = 5$ л до $V_2 = 10$ л его температура не изменилась. Постоянная Ван-дер-Ваальса для углекислого газа $a = 0,361$ Па·м⁶/моль².

Решение

При расширении в пустоту газ работы не совершает. Следовательно, на основании первого начала термодинамики

$$Q = \Delta U + A$$

в этом случае получим

$$Q = \Delta U = U_2 - U_1.$$

Поскольку внутренняя энергия реального газа

$$U = \nu C_V T - \nu^2 \frac{a}{V}$$

зависит не только от температуры, но и от объема, то

$$Q = \left\{ \nu C_V T_2 - \nu^2 \frac{a}{V_2} \right\} - \left\{ \nu C_V T_1 - \nu^2 \frac{a}{V_1} \right\}.$$

По условию задачи $T_2 = T_1$. Следовательно,

$$Q = \left\{ \nu C_V T_1 - \nu^2 \frac{a}{V_2} \right\} - \left\{ \nu C_V T_1 - \nu^2 \frac{a}{V_1} \right\} = -\nu^2 \frac{a}{V_2} + \nu^2 \frac{a}{V_1} = \nu^2 a \frac{V_2 - V_1}{V_1 V_2} \approx 330 \text{ Дж.}$$

Ответ: $Q = \nu^2 a \frac{V_2 - V_1}{V_1 V_2} \approx 330 \text{ Дж.}$

10. Один моль кислорода расширили при постоянной температуре $T = 280 \text{ К}$ от объема $V_1 = 1 \text{ л}$ до объема $V_2 = 5 \text{ л}$. Считая газ реальным (постоянные Ван-дер-Ваальса для кислорода $a = 0,136 \text{ Па} \cdot \text{м}^6/\text{моль}^2$; $b = 3,17 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$), определите:

- 1) изменение внутренней энергии газа;
- 2) работу, совершенную газом;
- 3) количество теплоты, сообщенное газу.

Решение

Поскольку внутренняя энергия реального газа равна

$$U = \nu C_V T - \nu^2 \frac{a}{V},$$

то при расширении при постоянной температуре одного моля газа от объема V_1 до объема V_2 изменение внутренней энергии

$$\Delta U = -\frac{a}{V_2} + \frac{a}{V_1} = a \frac{V_2 - V_1}{V_1 V_2} \approx 110 \text{ Дж.}$$

Выразив давление из уравнения Ван-дер-Ваальса

$$\left\{ p + \nu^2 \frac{a}{V^2} \right\} (V - \nu b) = \nu R T,$$

записанного для одного моля газа,

$$p = \frac{R T}{V - b} - \frac{a}{V^2},$$

найдем работу, совершенную газом при расширении:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \left\{ \frac{R T}{V - b} - \frac{a}{V^2} \right\} dV = R T \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} - a \frac{V_2 - V_1}{V_1 V_2} \approx 3,6 \text{ кДж.}$$

На основании первого начала термодинамики количество теплоты, сообщенное газу,

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

Следовательно,

$$Q = a \frac{V_2 - V_1}{V_1 V_2} + R T \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} - a \frac{V_2 - V_1}{V_1 V_2} = R T \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} \approx 3,75 \text{ кДж.}$$

Ответ: 1) $\Delta U = a \frac{V_2 - V_1}{V_1 V_2} \approx 110 \text{ Дж}$; 2) $A = R T \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} - a \frac{V_2 - V_1}{V_1 V_2} \approx 3,6 \text{ кДж}$;

3) $Q = R T \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} \approx 3,75 \text{ кДж.}$

Задачи для самостоятельного решения

11.1. Идеальный одноатомный газ нагревают так, что среднеквадратичная скорость теплового движения его атомов увеличивается прямо пропорционально давлению газа. Определите молярную теплоемкость газа в данном процессе.

11.2. Один моль идеального газа с показателем адиабаты γ нагревают на ΔT градусов так, что объем газа изменяется в зависимости от температуры по закону $V = \alpha / T$, где α – положительная постоянная. Определите количество теплоты, сообщенное газу.

11.3. Один моль идеального газа сначала адиабатически расширили, увеличив объем в n раз, а затем при температуре T_0 изотермически сжали до первоначального объема. Показатель адиабаты газа γ . Определите:

- 1) изменение внутренней энергии газа;
- 2) работу, совершенную газом;
- 3) количество теплоты, сообщенное газу.

11.4. Водород, первоначально находившийся при температуре $T_1 = 300$ К, адиабатически сжали, уменьшив занимаемый им объем в $n = 2$ раза. Определите конечную температуру газа.

11.5. Один моль аргона расширили в политропическом процессе с показателем политропы $n = 1,5$. При этом температура газа уменьшилась на $\Delta T = 26$ К. Определите работу, совершенную газом в процессе, и количество полученной газом теплоты.

11.6. Идеальный газ участвует в процессе, в котором молярная теплоемкость газа в зависимости от объема изменяется по закону $C = C_V + \alpha V$, где C_V – молярная теплоемкость газа при постоянном объеме; α – известная постоянная. Определите уравнение процесса в переменных (T, V) .

11.7. Два сосуда объемами $V_1 = 20$ л и $V_2 = 30$ л заполнены воздухом. В первом сосуде содержится $\nu_1 = 2$ моля воздуха при температуре $T_1 = 300$ К, во втором – $\nu_2 = 3$ моля воздуха при температуре $T_2 = 400$ К. Какие давление и температура установятся в сосудах после их соединения? Теплообменом с окружающей средой и стенками сосудов пренебречь.

11.8. В вертикальном открытом сверху цилиндре находится один моль некоторого идеального газа при температуре T_0 . Какую минимальную работу необходимо совершить, чтобы, медленно двигая поршень, изотермически увеличить объем газа под поршнем в n раз? Трения нет.

11.9. Азот массой $m = 10$ г адиабатически расширили в пустоту от объема $V_1 = 1$ л до объема $V_2 = 10$ л. Считая, что газ подчиняется уравнению Ван-дер-Ваальса, определите изменение температуры азота. Постоянная Ван-дер-Ваальса для азота $a = 0,135$ Па·м⁶/моль², молярная масса азота $\mu = 28 \cdot 10^{-3}$ кг/(моль·К).

11.10. Два теплоизолированных сосуда соединены тонкой короткой трубкой с краном. В одном сосуде объемом $V_1 = 10$ л находится углекислый газ в количестве $\nu = 2$ моль, второй сосуд объемом $V_2 = 100$ л откачан до высокого вакуума. Кран открыли, и газ адиабатически расширился. Считая, что газ подчиняется уравнению Ван-дер-Ваальса, определите приращение температуры газа в результате расширения. Постоянная Ван-дер-Ваальса для углекислого газа $a = 0,361$ Па·м⁶/моль². Учтите, что молекула CO_2 линейная.

Тесты

1. Внутренняя энергия одноатомного идеального газа, взятого в количестве $\nu = 2$ моль, при температуре $t = 727^\circ\text{C}$ равна ...

- А. $U \approx 12$ кДж Б. $U \approx 16,6$ кДж
В. $U \approx 18$ кДж Г. $U \approx 25$ кДж

2. Один моль идеального газа, находящегося при температуре $T = 300$ К, изотермически сжали от давления $p_1 = 1$ атм до $p_2 = 2$ атм. Определите количество теплоты, выделившейся в процессе.

- А. $Q = 0$ Б. $Q \approx 1,73$ Дж
В. $Q \approx 1,73$ кДж Г. $Q \approx 1,73$ МДж

3. Давление идеального одноатомного газа, находящегося в сосуде объемом $V = 4$ л, изохорически увеличили от $p_1 = 1$ атм до $p_2 = 2$ атм. Определите количество теплоты, сообщенное газу в процессе.

- А. $Q = 600$ Дж Б. $Q = 800$ Дж
В. $Q = 1000$ Дж Г. $Q = 1200$ Дж

4. Один моль гелия изобарически расширился так, что температура газа увеличилась на $\Delta t = 20^\circ\text{C}$. Количество теплоты, сообщенное газу, равно ...

- А. $Q \approx 249,3$ Дж
Б. $Q \approx 415,5$ Дж
В. $Q \approx 6987$ Дж
Г. $Q \approx 166,2$ Дж

5. В каком из процессов, представленных на рисунке, газ совершил наибольшую работу над внешними телами?

- А. 1–2 Б. 1–4
В. 3–2 Г. 3–4

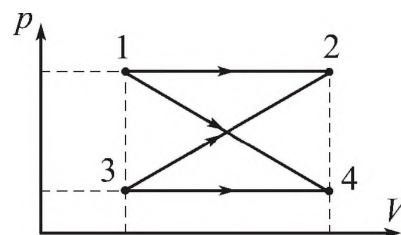


Рис. к тесту № 5

6. Работа, совершаемая газом в процессе 1–2, представленном на рисунке, равна ...

- А. $A = \frac{3}{2} p_0 V_0$ Б. $A = 3 p_0 V_0$
В. $A = \frac{5}{2} p_0 V_0$ Г. $A = 5 p_0 V_0$

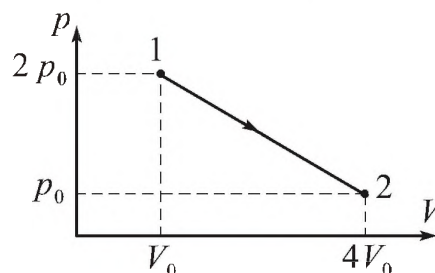


Рис. к тесту № 6

7. В процессе расширения давление газа менялось прямо пропорционально объему $p = \alpha V$, где α – положительная постоянная. Какую работу совершил газ при изменении объема от V_0 до $2V_0$?

- А. $A = \frac{1}{2} \alpha V_0^2$ Б. $A = \alpha V_0^2$
В. $A = \frac{3}{2} \alpha V_0^2$ Г. $A = \frac{5}{2} \alpha V_0^2$

8. В циклическом процессе 1–2–3–1, представленном на рисунке, газ совершил работу $A = 100$ Дж. На участке изобарического расширения 2–3 газ совершил работу ...

Ответ: _____ Дж

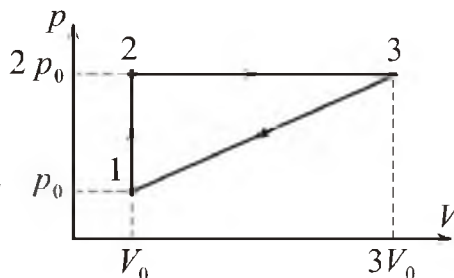


Рис. к тесту № 8

9. Молярная теплоемкость кислорода при постоянном объеме $C_V = 21$ Дж/(моль·К). Молярная теплоемкость кислорода при постоянном давлении равна ...

- А. $C_p \approx 12,7$ Дж/(моль·К) Б. $C_p \approx 29,3$ Дж/(моль·К)
В. $C_p \approx 42$ Дж/(моль·К) Г. $C_p \approx 21$ Дж/(моль·К)

10. Два моля идеального газа нагрели на $\Delta T = 10$ К, увеличив его внутреннюю энергию на $\Delta U = 415$ Дж. Молярная теплоемкость газа при постоянном объеме равна ...

- А. $C_V \approx 24,9$ Дж/(моль·К) Б. $C_V \approx 13,83$ Дж/(моль·К)
В. $C_V \approx 20,75$ Дж/(моль·К) Г. $C_V \approx 29,05$ Дж/(моль·К)

11. Один моль идеального одноатомного газа имеет массу $m = 20$ г. Удельная теплоемкость газа при постоянном объеме равна ...

- А. $c_V \approx 432$ Дж/(кг·К) Б. $c_V \approx 623$ Дж/(кг·К)
В. $c_V \approx 830,7$ Дж/(кг·К) Г. $c_V \approx 1038,3$ Дж/(кг·К)

12. Идеальный одноатомный газ, находящийся при давлении $p = 10^5$ Па и температуре $T = 300$ К, имеет плотность $\rho = 0,8$ кг/м³. Определите удельную теплоемкость газа при постоянном давлении.

- А. $c_p \approx 416$ Дж/(кг·К) Б. $c_p \approx 625$ Дж/(кг·К)
В. $c_p \approx 834$ Дж/(кг·К) Г. $c_p \approx 1042$ Дж/(кг·К)

13. Для нагревания идеального газа массой $m = 1$ кг на $\Delta T = 1$ К при постоянном давлении требуется $Q_p = 912$ Дж теплоты, а при нагревании при постоянном объеме $Q_V = 649$ Дж теплоты. Какой это газ?

- А. Водород H_2 Б. Кислород O_2
В. Озон O_3 Г. Азот N_2

14. В закрытом сосуде содержится $\nu = 1$ моль кислорода при давлении $p_1 = 10^5$ Па и температуре $T_1 = 300$ К. В процессе нагревания газу сообщили $Q = 6,3$ кДж теплоты. Определите установившееся давление газа. Молярная теплоемкость кислорода при постоянном объеме $C_V = 21$ Дж/(моль·К).

Ответ: _____ кПа

15. Идеальному газу массой $m = 1,5$ кг в некотором процессе сообщили $Q = 6$ кДж теплоты. Газ расширился, совершив работу $A = 450$ Дж, и его температура возросла на $\Delta t = 5^\circ\text{C}$. Определите удельную теплоемкость этого газа при постоянном объеме.

- А. $c_V \approx 432$ Дж/(кг·К) Б. $c_V \approx 623$ Дж/(кг·К)
В. $c_V = 740$ Дж/(кг·К) Г. $c_V = 1038$ Дж/(кг·К)

16. Удельная теплоемкость азота при постоянном объеме равна $c_V = 740$ Дж/(кг·К), а при постоянном давлении – $c_p = 1040$ Дж/(кг·К). Определите работу, совершаемую при изобарическом нагревании $m = 1$ кг азота на $\Delta T = 1$ К.

Ответ: _____ Дж

17. Один моль идеального одноатомного газа адиабатически сжали, совершив работу $A = 500$ Дж. На сколько градусов при этом изменилась температура газа?

- А. $\Delta T \approx 40$ К Б. $\Delta T \approx 50$ К
В. $\Delta T \approx 60$ К Г. $\Delta T \approx 80$ К

18. Температура одного моля азота при адиабатическом расширении уменьшилась на $\Delta t = 20^\circ\text{C}$. Определите работу газа.

- А. $A \approx 249,3$ Дж Б. $A \approx 415,5$ Дж
В. $A \approx 581,7$ Дж Г. $A \approx 717,9$ Дж

19. Гелий, занимавший объем $V_1 = 2$ л при давлении $p_1 = 96$ кПа, адиабатически расширился до объема $V_2 = 16$ л. Определите давление гелия после расширения.

Ответ: _____ кПа

20. Азот, занимавший объем $V_1 = 10$ л при температуре $T_1 = 300$ К, был адиабатически сжат до объема $V_2 = 5$ л. Определите температуру азота после сжатия.

- А. $T_2 \approx 208$ К Б. $T_2 \approx 396$ К
В. $T_2 \approx 464$ К Г. $T_2 = 600$ К

21. При адиабатическом расширении $m = 1$ кг азота газом была совершена работа $A = 3$ кДж. Определите изменение температуры газа. Удельная теплоемкость азота при постоянном объеме $c_v = 740$ Дж/(кг·К).

Ответ: _____ К

22. При адиабатическом сжатии некоторого газа над ним была совершена работа $A_1 = 10^3$ Дж, и температура газа увеличилась на $\Delta T_1 = 20$ К. Какое количество теплоты потребуется для нагревания этого газа на $\Delta T_2 = 1$ К при постоянном объеме?

- А. $Q = 50$ Дж Б. $Q = 100$ Дж
В. $Q = 150$ Дж Г. $Q = 200$ Дж

23. Некоторое количество гелия изобарически нагрели на $\Delta t_1 = 10^\circ\text{C}$. При этом газ совершил работу $A_1 = 200$ Дж. На сколько градусов изменится температура той же массы гелия в адиабатическом процессе при совершении им работы $A_2 = 300$ Дж?

- А. Увеличится на $\Delta T = 10$ К
Б. Уменьшится на $\Delta T = 10$ К
В. Увеличится на $\Delta T = 20$ К
Г. Уменьшится на $\Delta T = 20$ К

24. Как изменяется внутренняя энергия ван-дер-ваальсовского газа при его расширении при постоянной температуре?

- А. Уменьшается
Б. Увеличивается
В. Не изменяется
Г. Может как увеличиваться, так и уменьшаться

25. При адиабатическом расширении в пустоту температура ван-дер-ваальсовского газа ...

- А. Уменьшается
Б. Увеличивается
В. Не изменяется
Г. Может как увеличиваться, так и уменьшаться

§12. Второе начало термодинамики

Первое начало термодинамики представляет собой по сути обобщение закона сохранения энергии на тепловые явления. Оно устанавливает количественные соотношения между превращениями одних видов энергии в другие. В отличие от него второе начало термодинамики определяет условия, при которых возможны эти превращения, а также возможные направления протекания термодинамических процессов, запрещая, например, самопроизвольную передачу теплоты от менее нагретых тел к более нагретым.

Опыт показывает, что разные виды энергии не равноценны в отношении способности превращаться в другие виды энергии. Например, при падении камня вся его кинетическая энергия исчезает при ударе о землю, но при этом увеличивается внутренняя энергия самого камня и окружающих его тел, так что закон сохранения энергии не нарушается. Но первому началу термодинамики не противоречил бы и обратный процесс, при котором к лежащему на земле камню перешло бы от окружающих предметов некоторое количество теплоты, в результате чего камень поднялся бы на определенную высоту. Однако никто никогда не наблюдал таких самопроизвольно подскакивающих камней. И таких примеров бесконечное множество: никто никогда не видел, чтобы вода, растекаясь после таяния льда, самопроизвольно восстановилась в форме первоначального куска льда, или молекулы духов после испарения собрались бы обратно во флакон, и т. п. Всем этим процессам свойственна направленность и необратимость. Причина такой необратимости процессов, происходящих в природе, кроется во втором начале термодинамики.

Уточним, понятия обратимости и необратимости процессов.

Процесс, совершаемый системой, называется *обратимым*, если он может проходить как в прямом, так и в обратном направлении, проходя через одинаковые промежуточные состояния, причем система и окружающая среда возвращаются в исходное состояние без каких-либо изменений. Всякий процесс, не удовлетворяющий этим условиям, является *необратимым*.

Очевидно, механическое движение тел без трения является обратимым процессом: каково бы ни было это движение, всегда возможно обратное движение, при котором тело проходит те же точки пространства с теми же скоростями, что и в прямом движении, но только в обратном направлении. Иная ситуация имеет место при наличии тепловых явлений. Если происходит какой-либо *тепловой процесс* (процесс, связанный с передачей теплоты), то обратный процесс, при котором система проходит те же состояния, но только в обратном порядке, как правило, невозможен.

Как показывает опыт, всякая предоставленная самой себе система стремится перейти в состояние термодинамического равновесия, в котором части системы покоятся друг относительно друга, обладая одинаковыми температурами и давлениями. Достигнув этого состояния, система сама по себе из него уже не выходит. Очевидно, все процессы, сопровождающиеся приближением к равновесному состоянию, необратимы. В качестве примеров типично необратимых процессов можно привести передачу энергии при контакте двух тел с разной температурой или процесс расширения газа в пустоту. Обратные процессы никогда не происходят.

Все реальные термодинамические процессы, строго говоря, необратимы. Однако некоторые из них при определенных условиях можно считать обратимыми.

Примером такого процесса является адиабатическое расширение или сжатие газа, если выполнены условия адиабатичности. Все изопроцессы также являются обратимыми, если они осуществляются достаточно медленно. «Медленность» является вообще характерной особенностью обратимых процессов: процесс должен быть настолько медленным, чтобы участвующие в нем тела как бы успевали в каждый момент времени оказаться в состоянии равновесия, соответствующем имеющимся в этот момент внешним условиям. Напомним, такие процессы называются квазистатическими (см. §9).

12.1. Формулировки второго начала термодинамики

Обратимся теперь к проблеме, послужившей, собственно, причиной возникновения термодинамики как науки – проблеме превращения теплоты в механическую работу, или проблеме теплового двигателя.

Основоположником второго начала термодинамики считается Карно. В его работах впервые были исследованы условия превращения теплоты в работу.

Мы уже упоминали, что в системе тел, находящихся в термодинамическом равновесии, без внешнего вмешательства никаких процессов происходить не может. Это обстоятельство формулируется как **принцип Карно**: *если система тел находится в состоянии термодинамического равновесия, то без внешнего воздействия из этой системы невозможно получить механической работы*. В частности, из принципа Карно следует, что если бы весь мир всюду имел одинаковую температуру, то оказалось бы невозможным превратить тепловую энергию в работу без каких-либо воздействий извне.

Утверждение о невозможности получения работы за счет энергии тел, находящихся в термодинамическом равновесии, накладывающее ограничение на направление процессов передачи теплоты между телами, представляет собой суть второго начала термодинамики. Второе начало термодинамики является постулатом и математически недоказуемо. Оно представляет собой обобщение опытных фактов и получило многочисленные экспериментальные подтверждения.

Очевидно, что механическую энергию всегда можно полностью превратить в тепловую (например, за счет трения), а *процессы, единственным конечным результатом которых явилось бы полное превращение тепловой энергии в механическую работу без каких-либо изменений в окружающих телах*, как показывает опыт, *невозможны*. Последнее утверждение называется **вторым началом термодинамики в формулировке Кельвина**. Формулировке Кельвина, казалось бы противоречит, например, процесс изотермического расширения идеального газа, где вся полученная газом теплота полностью превращается в работу. Однако это не единственный конечный результат процесса, так как при этом происходит изменение объема газа.

Кроме принципа Кельвина, существуют и другие формулировки второго начала термодинамики. Наиболее распространенные из них **формулировка Клаузиуса**: *невозможны процессы, единственным конечным результатом которых явился бы самопроизвольный переход теплоты от менее нагретого тела к более нагретому*, и **формулировка Больцмана**, о которой мы будем говорить ниже. Тот факт, что, например, в бытовом холодильнике совершается переход теплоты от холодильной камеры в окружающую среду, не противоречит формулировке Клаузиуса, поскольку этот процесс не является единственным и самопроизвольным: он сопровождается

изменениями в окружающих телах, связанными с работой компрессора над рабочей жидкостью холодильника, и для его осуществления потребляется электроэнергия. Содержание данной формулировки 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.

Приведенные формулировки второго начала термодинамики эквивалентны. В самом деле, допустим, что постулат Кельвина неверен. Тогда теплоту, отнятую от какого-либо тела, можно было бы полностью превратить в работу, а затем, превратив эту работу целиком в теплоту (например, трением), нагреть более горячее тело. В результате произошел бы процесс, запрещаемый постулатом Клаузиуса.

12.2. Тепловые машины

Любая тепловая машина, превращающая теплоту в работу (паровые машины, двигатели внутреннего сгорания и т. д.), действует циклически, то есть в ней процессы передачи теплоты и преобразование ее в работу периодически повторяются. Для этого нужно, чтобы тело, совершающее работу (*рабочее тело*), после получения количества теплоты Q_H от источника (*нагревателя*), находящегося при температуре T_H , и совершения работы A вернулось в исходное состояние, чтобы снова начать такой же процесс. Другими словами, рабочее тело должно совершать циклический процесс. Но мы знаем, что для того чтобы суммарная работа тела за цикл оказалась положительной, тело должно вернуться в исходное состояние на диаграмме $p-V$ по более «низкой» кривой (см. § 11). Однако более «низкой» кривой на диаграмме $p-V$ соответствует более низкая температура. Поэтому перед сжатием рабочее тело должно быть охлаждено, то есть от него нужно отнять некоторое количество теплоты Q_X и передать его еще одному (третьему) телу – *холодильнику*, температура которого T_X ниже температуры нагревателя T_H . Следовательно, *невозможен циклический процесс, единственным результатом которого является превращение в работу теплоты, отнятой у нагревателя, без того, чтобы не произошли изменения в каком-то третьем теле* (холодильнике). Это есть еще одна формулировка принципа Кельвина.

Согласно второму закону термодинамики никакая циклическая тепловая машина не может обойтись только источником теплоты и рабочим телом. Если бы можно было обойтись только рабочим телом и нагревателем, то для получения механической работы можно было бы воспользоваться такими источниками теплоты, как вода морей и океанов, от которых можно заимствовать практически неограниченное количество тепловой энергии. Такая машина называется «вечным двигателем» второго рода, в отличие от «вечного двигателя» первого рода, который совершает механическую работу, не тратя никакой энергии. Существование такого двигателя запрещается законом сохранения энергии (первым началом термодинамики). «Вечный двигатель» второго рода не запрещен законом сохранения энергии, так как в таком двигателе работа совершается за счет теплоты. Но опыт показывает, что такая машина не может быть построена. Поэтому второе начало термодинамики иногда формулируют следующим образом: *невозможен вечный двигатель второго рода*, то есть такой периодически действующий двигатель, который получал бы теплоту от одного источника и превращал ее полностью в работу (**формулировка Кельвина – Планка**).

Итак, для работы циклической машины, кроме нагревателя и рабочего тела, необходимо наличие третьего тела – холодильника, температура которого ниже температуры источника теплоты. В реальных тепловых машинах в качестве холодильника служит окружающая среда. Структурно тепловая машина представлена на рис. 12.1.

При циклическом процессе, когда тело возвращается в исходное состояние (изменение внутренней энергии равно нулю), полная механическая работа, совершаемая рабочим телом за один цикл,

$$A = Q_H - Q_X. \quad (12.1)$$

Эту работу можно определить, если изобразить циклический процесс на диаграмме $p-V$ и найти площадь фигуры, ограниченной кривыми процессов, из которых состоит цикл. Эта площадь, как мы знаем, численно равна работе A .

Отношение количества теплоты, превращенного машиной в механическую работу, к количеству теплоты, полученному от нагревателя, называется *коэффициентом полезного действия (КПД)* тепловой машины:

$$\eta = \frac{A}{Q_H} = \frac{Q_H - Q_X}{Q_H}. \quad (12.2)$$

Если машина совершает обратный цикл (то есть совершает его против часовой стрелки на диаграмме $p-V$, рис. 12.2), получается цикл *холодильной машины*. В обратном цикле рабочее тело отбирает от тела с меньшей температурой (холодильника) количество теплоты Q_X и отдает телу с более высокой температурой (нагревателю) количество теплоты Q_H , большее Q_X . Для этого над рабочим телом за цикл совершается работа

$$A' = Q_H - Q_X.$$

Эффективность холодильной машины характеризуется *холодильным коэффициентом*, который определяется как

$$k = \frac{Q_X}{A'} = \frac{Q_X}{Q_H - Q_X}. \quad (12.3)$$

12.3. Цикл Карно

Коэффициент полезного действия необратимой тепловой машины всегда меньше, чем обратимой машины, работающей в аналогичных условиях (то есть с теми же нагревателем и холодильником). К этому выводу легко прийти из следующих соображений. Допустим, что машина состоит из закрытого поршнем цилиндра, в котором находится газ (рабочее тело). Получая теплоту от нагревателя, газ расширяется и, перемещая поршень, совершает положительную работу A_1 . Затем газ сжимается, отдавая теплоту холодильнику и совершая отрицательную работу, модуль которой A_2 . При этом работа газа за цикл будет равна $A = A_1 - A_2$. Очевидно, для обратимости

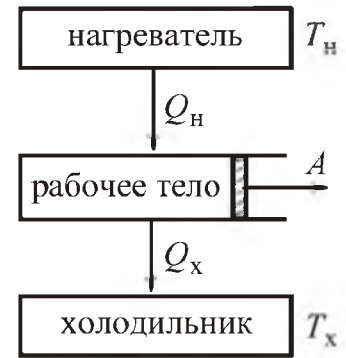


Рис. 12.1

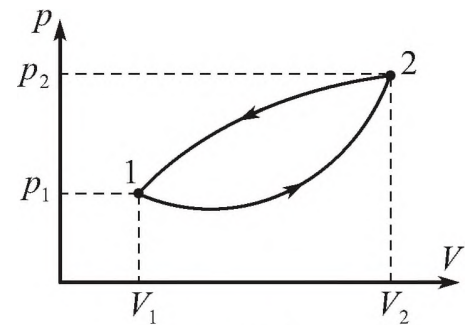


Рис. 12.2

процессов расширения и сжатия они должны протекать очень медленно. Если осуществить этот же цикл быстро, то при расширении газа его давление непосредственно у поршня будет меньше, чем при медленном расширении, а при сжатии – больше. В этом случае положительная работа газа $A'_1 < A_1$, а величина отрицательной – $A'_2 > A_2$. В результате работа газа за цикл необратимой машины $A' = A'_1 - A'_2 < A$, а это означает, что КПД необратимой тепловой машины меньше, чем обратимой.

Рассмотрим циклический процесс, при помощи которого теплоту, отнятую от какого-нибудь тела (нагревателя), можно превратить в работу, и притом наилучшим образом, то есть так, чтобы полученная работа была максимально возможной. Для этого будем проводить цикл обратимым образом, то есть избегать необратимых процессов и использовать лишь такие, которые могут идти в равной степени в обоих направлениях.

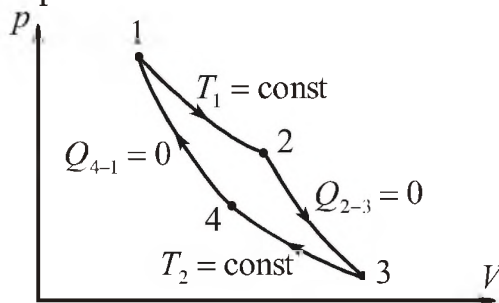


Рис. 12.3

Пусть газ (рабочее тело) находился в начале при температуре нагревателя $T_H = T_1$ и его состояние изображалось на диаграмме $p - V$ точкой 1 (рис. 12.3).

Приведем рабочее тело в контакт с нагревателем и будем бесконечно медленно расширять газ; при этом газ получит от нагревателя некоторое количество теплоты Q_H , оставаясь все время при температуре нагревателя T_1 (запас теплоты у нагревателя предполагается настолько большим, что его температура остается неизменной). Таким образом, процесс изотермического расширения газа производится обратимым образом, поскольку переход теплоты происходит между телами с одинаковой температурой. На рис. 12.3 этот процесс изображается изотермой 1–2.

Отсоединим теперь рабочее тело от нагревателя, теплоизолируем его и подвергнем дальнейшему расширению, на этот раз адиабатическому (тоже обратимый процесс). При таком расширении газ охлаждается. Будем продолжать расширение до тех пор, пока температура газа не станет равной температуре холодильника $T_X = T_2$. Этот процесс изображается на диаграмме адиабатой 2–3.

Далее приведем рабочее тело в контакт с холодильником и подвергнем газ изотермическому (при температуре T_2) сжатию, при котором он отдает некоторое количество теплоты Q_X холодильнику (изотерма 3–4).

Наконец, отсоединив рабочее тело от холодильника и подвергнув его адиабатическому сжатию, возвратим тело в исходное состояние (адиабата 4–1).

Описанный круговой процесс называется *циклом Карно*, по имени ученого, впервые его рассмотревшего. Этот процесс показывает, что, в принципе, при наличии двух тел с различной температурой можно совершить работу, причем обратимым образом.

На рассмотренных участках цикла

$$Q_{1-2} = A_{1-2} > 0; \quad Q_{2-3} = 0; \quad Q_{3-4} = A_{3-4} < 0; \quad Q_{4-1} = 0.$$

Следовательно, в цикле Карно рабочее тело получает теплоту от нагревателя только на участке изотермического расширения 1–2, а отдает холодильнику только на участке изотермического сжатия 3–4. Если в качестве рабочего тела используется идеальный газ, то

$$Q_H = Q_{1-2} = A_{1-2} = \nu R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}; \quad Q_X = |Q_{3-4}| = |A_{3-4}| = \nu R T_2 \ln \frac{V_3}{V_4},$$

где использована формула (11.7) для работы в изотермическом процессе.

Таким образом,

$$\frac{Q_X}{Q_H} = \frac{|Q_{3-4}|}{Q_{1-2}} = \frac{T_2 \ln (V_3/V_4)}{T_1 \ln (V_2/V_1)}.$$

Поскольку (см. выражение (11.29))

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1} \quad \text{и} \quad T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1},$$

то

$$\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_4}{V_3}\right)^{\gamma-1} \quad \text{или} \quad \frac{V_1}{V_2} = \frac{V_4}{V_3}.$$

Следовательно,

$$\frac{Q_X}{Q_H} = \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_X}{T_H},$$

и КПД цикла Карно

$$\eta_K = \frac{Q_H - Q_X}{Q_H} = \frac{T_H - T_X}{T_H}. \quad (12.4)$$

Таким образом, КПД цикла Карно, в котором в качестве рабочего тела используется идеальный газ, определяется только температурами нагревателя и холодильника.

12.4. Энтропия

Отношение количества теплоты, полученного системой, к температуре, при которой происходила передача этой теплоты, называют *приведенной теплотой*:

$$q = \frac{Q}{T}.$$

Как следует из (12.4), в тепловой машине, совершающей цикл Карно,

$$\frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_X}{T_X} = 0,$$

то есть алгебраическая сумма всех приведенных теплот равна нулю. Это утверждение справедливо и для любого другого квазистатического (обратимого) цикла: *приведенное количество теплоты, полученное системой в любом обратимом круговом процессе, равно нулю*. При этом неважно, из какого количества переходов из одного состояния в другое состоит такой процесс. Эквивалентным является и другое утверждение: *приведенное количество теплоты, полученное системой в обратимом процессе, не зависит от процесса, а определяется лишь начальным и конечным состояниями системы*. Этот важный вывод позволяет ввести новую физическую величину, называемую *энтропией*, которая является таким же параметром состояния термодинамической системы, как температура, давление или внутренняя энергия.

Энтропия S представляет собой функцию, которая характеризует направление протекания процессов в термодинамической системе и определяет меру необратимого рассеивания энергии и так же, как внутренняя энергия U , является функцией состояния системы, определяемой с точностью до произвольной постоянной. Кроме того, энтропия – величина аддитивная: энтропия системы равна алгебраической сумме энтропий ее отдельных частей.

Если разбить произвольный термодинамический процесс на участки бесконечно малой величины, то элементарное количество приведенной теплоты на каждом таком участке будет равно $\delta Q/T$. По определению, разность энтропий в двух равновесных состояниях, равна приведенному количеству теплоты, которое надо сообщить системе, чтобы перевести ее из начального состояния 1 в конечное 2 любым квазистатическим способом, то есть

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad (12.5)$$

Отсюда следует, что элементарное приращение энтропии в квазистатическом процессе

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (12.6)$$

Воспользовавшись выражением (12.6), с учетом первого начала термодинамики, записанного в виде (11.4), для обратимых процессов получим

$$T dS = dU + \delta A. \quad (12.7)$$

Уравнение (12.7) называется *термодинамическим равенством*.

Дифференцируя уравнение Менделеева – Клапейрона, получим:

$$p dV + V dp = \nu R dT; \quad \frac{dp}{p} + \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}. \quad (12.8)$$

Используя выражение (12.8) и первое начало термодинамики, записанное в виде (11.23), найдем изменение энтропии идеального газа при переходе из состояния 1 в состояние 2 в обратимых процессах:

$$dS = \nu C_V \frac{dT}{T} + \frac{p dV}{T} = \nu C_V \left\{ \frac{dp}{p} + \frac{dV}{V} \right\} + \frac{\nu R dV}{V} = \nu C_V \frac{dp}{p} + \nu C_p \frac{dV}{V};$$

$$\Delta S = \int_1^2 dS = \nu C_V \ln \frac{p_2}{p_1} + \nu C_p \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (12.9)$$

где C_V, C_p – молярные теплоемкости при постоянном объеме и постоянном давлении соответственно. С учетом уравнения Менделеева – Клапейрона выражение (12.9) можно записать еще в двух эквивалентных формах:

$$\Delta S = \nu C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - \nu R \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (12.10)$$

Используя уравнение Ван-дер-Ваальса (9.29) и выражение для внутренней энергии реального газа (11.24), аналогично вышеизложенному легко найти изменение энтропии ван-дер-ваальсовского газа в обратимых процессах при условии, что молярная теплоемкость газа при постоянном объеме C_V не зависит от температуры:

$$\Delta S = \nu C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2 - \nu b}{V_1 - \nu b}. \quad (12.11)$$

Если же процесс, претерпеваемый системой, необратим, то

$$dS > \frac{\delta Q}{T}, \quad (12.12)$$

а для кругового процесса

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0. \quad (12.13)$$

Соотношение (12.13) называется *неравенством Клаузиуса*.

Как следует из (12.12), вычислить изменение энтропии в необратимом процессе непосредственно невозможно. Однако в силу отмеченных выше свойств, чтобы определить изменение энтропии в любом процессе, нужно перевести систему какими-либо обратимыми процессами из начального состояния в конечное и, вычислив значения интегралов от $\delta Q/T$ в этих процессах, сложить их.

Рассмотрим теперь процесс, при котором система переходит необратимым образом из равновесного состояния 1 в равновесное состояние 2 (на рис. 12.4 он изображен пунктирной линией), а обратно из состояния 2 в состояние 1 – обратимым путем по другому процессу.

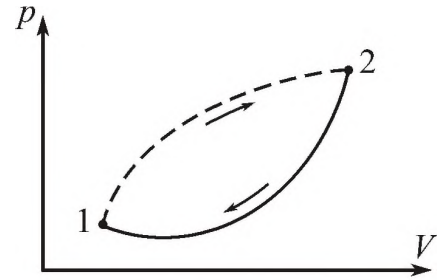


Рис. 12.4

Поскольку в целом такой круговой процесс необратим, то для него справедливо неравенство Клаузиуса (12.13), то есть

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_2^1 \frac{\delta Q}{T} < 0. \quad (12.14)$$

Второй интеграл в правой части (поскольку процесс 2–1 обратим)

$$\int_2^1 \frac{\delta Q}{T} = S_1 - S_2.$$

Следовательно,

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + S_1 - S_2 < 0,$$

или

$$S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}.$$

Если система замкнута (изолирована от источников теплоты), то $\delta Q = 0$ и

$$S_2 - S_1 > 0; \quad S_2 > S_1. \quad (12.15)$$

Отсюда следует, что *энтропия замкнутой системы при необратимом процессе возрастает.*

Таким образом, в изолированной системе, не обменивающейся теплотой с окружающей средой, при обратимых процессах энтропия не изменяется ($dS = 0$; см. (12.5)–(12.6)), а в необратимых процессах энтропия всегда увеличивается.

Закон возрастания энтропии для замкнутых систем при необратимых процессах называют **вторым началом термодинамики** в уже упоминавшейся выше **формулировке Больцмана**.

Выясним теперь физический смысл энтропии.

Все тепловые явления в конечном итоге сводятся к механическому движению атомов и молекул тела. Поэтому необратимость тепловых процессов находится, на первый взгляд, в противоречии со всеми чисто механическими движениями (без трения). На самом деле это противоречие только кажущееся. Рассмотрим, например, такой чисто необратимый процесс, как расширение газа в пустоту. Пусть газ находится первоначально в одной из половин сосуда, разделенного перегородкой на две равные части. При открытии отверстия в перегородке газ равномерно заполнит весь сосуд. Обратный же переход газа в одну из половин сосуда никогда сам произвольно

не произойдет. Причину этого легко выяснить простым подсчетом. Каждая молекула газа при своем движении в среднем проводит одинаковое время в обеих частях сосуда; можно сказать, что вероятность ее нахождения в каждой из половин сосуда равна $\frac{1}{2}$. Вероятность найти две молекулы одновременно в одной половине сосуда составляет $\frac{1}{4}$. Если имеется N молекул, то вероятность обнаружить все молекулы в одной части сосуда равна 2^{-N} . При $N \sim 10^{20}$ эта вероятность изобразится чудовищно малым числом. Следовательно, необратимость тепловых процессов имеет вероятностный характер. Предоставленная самой себе система стремится перейти от менее вероятных состояний к более вероятным. В этом суть необратимости. Самопроизвольный переход системы из равновесного состояния в неравновесное, строго говоря, не невозможен, а лишь подавляюще менее вероятен, чем переход из неравновесного состояния в равновесное.

Таким образом, второе начало термодинамики, указывающее на необратимость перехода работы в теплоту, обусловлено тем, что переход теплоты в работу означает переход от более вероятного состояния к менее вероятному.

Количественной характеристикой вероятности макроскопического состояния системы, возрастающей (как и энтропия) при переходе системы в состояние равновесия, является число микроскопических способов, которым это макроскопическое состояние может быть осуществлено. Это число называют *статистическим весом состояния* или *термодинамической вероятностью* Ω . Если имеется N молекул, а в одной половине сосуда их n , то число различных способов осуществления этого

$$\Omega = \frac{N!}{n!(N-n)!}.$$

Больцман показал, что энтропия системы пропорциональна термодинамической вероятности, причем

$$S = k \ln \Omega, \quad (12.16)$$

где k – постоянная Больцмана.

Поскольку при переходе к равновесному состоянию термодинамическая вероятность растет (состояниям с большим беспорядком отвечает большая вероятность, чем у более упорядоченного состояния), то *энтропия характеризует степень упорядоченности системы*. Поэтому энтропию можно считать величиной, характеризующей степень беспорядка термодинамической системы. Любая термодинамическая система всегда стремится уравновесить свои параметры с окружающей средой. К такому состоянию она приходит самопроизвольно. И когда состояние равновесия достигнуто, можно считать, что система находится в беспорядке и уже не может совершать работу.

Так как реальные самопроизвольные тепловые процессы, протекающие в природе, необратимы, то все они протекают так, что беспорядок в системе увеличивается, то есть идут в направлении увеличения энтропии. Рост энтропии продолжается не беспредельно, а лишь до определенного максимального значения, которое соответствует состоянию равновесия, и после того, как оно достигнуто, какие бы ни было изменения состояния без внешнего воздействия невозможны. С этим связан и тот факт, что любой вид энергии переходит в конце концов во внутреннюю энергию, то есть в состояние, при котором «хаос» максимален. Это состояние является равновесным, а его энтропия максимальна.

Очевидно, с повышением температуры энтропия возрастает, так как возрастает интенсивность движения частиц, а следовательно, растет число способов их расположения. Возрастает она также при превращении вещества из кристаллического состояния в жидкое и, в особенности, при переходе из жидкого состояния в газообразное. Рост энтропии особенно велик в случае химических реакций, приводящих к изменению числа молекул газов: увеличение числа молекул приводит к возрастанию энтропии, уменьшение – к ее понижению.

Принцип возрастания энтропии приводит к мысли, что энтропия Вселенной (если считать ее замкнутой системой) стремится достичь максимального значения. Это означает, что когда-нибудь все макроскопические процессы в ней прекратятся и наступит «тепловая смерть». В настоящее время установлено, что вывод о тепловой смерти Вселенной является несостоятельным, поскольку в нем не учитывается влияние тяготения; выяснилось, что из-за тяготения однородное изотермическое распределение вещества Вселенной не соответствует максимуму энтропии. Вселенная нестационарна – она расширяется, и периодически однородное вещество распадается под действием сил тяготения, образуя скопления галактик, сами галактики, звезды и т. д. Эти процессы происходят с ростом энтропии. Но ниоткуда не следует, что они приведут к однородному изотермическому состоянию Вселенной, то есть к ее «тепловой смерти».

С понижением температуры интенсивность движения частиц уменьшается. Следовательно, с приближением температуры системы к абсолютному нулю статистический вес будет стремиться к единице, а энтропия – к нулю:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0. \quad (12.17)$$

Поскольку энтропия определяется с точностью до произвольной постоянной, то справедливо утверждение: *при приближении к абсолютному нулю приращение энтропии стремится к вполне определенному конечному пределу, не зависящему от значений, которые принимают все параметры, характеризующие состояние системы* (например, от давления, объема, агрегатного состояния и др.). Этот вывод является содержанием **теоремы Нернста**, которую часто называют **третьим началом термодинамики**. Теорема Нернста включает в себя еще одно положение: все процессы вблизи абсолютного нуля, переводящие систему из одного равновесного состояния в другое, происходят без изменения энтропии.

12.5. Теоремы Карно

Вернемся снова к циклу Карно, в котором все процессы являются квазистатическими.

Изобразим теперь цикл Карно на диаграмме $T-S$ (рис. 12.5).

Поскольку за цикл изменение внутренней энергии

$$\oint dU = 0,$$

то, как следует из (12.7), на диаграмме $T-S$ работа за цикл будет равна площади фигуры, ограниченной графиками процессов, из которых состоит цикл.

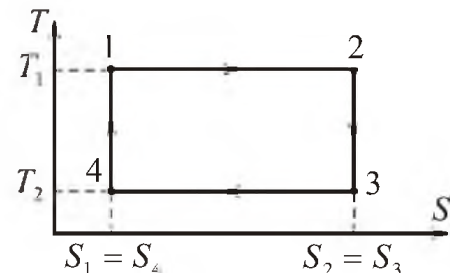


Рис. 12.5

Согласно (12.5) изменение энтропии при изотермическом расширении 1–2

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T_1} \int_1^2 \delta Q = \frac{Q_{1-2}}{T_1}. \quad (12.18)$$

При адиабатическом расширении 2–3 (и сжатии 4–1) $\Delta S_{2-3} = 0$ (и $\Delta S_{4-1} = 0$), так как $\delta Q = 0$.

При изотермическом сжатии 3–4

$$S_4 - S_3 = \int_3^4 \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T_2} \int_3^4 \delta Q = -\frac{|Q_{3-4}|}{T_2}. \quad (12.19)$$

Поскольку полное изменение энтропии за цикл $\Delta S = 0$, то

$$S_2 - S_1 + S_4 - S_3 = \frac{Q_{1-2}}{T_1} - \frac{|Q_{3-4}|}{T_2} = 0; \quad \frac{|Q_{3-4}|}{Q_{1-2}} = \frac{T_2}{T_1}; \quad \frac{Q_x}{Q_H} = \frac{T_x}{T_H}$$

и КПД цикла Карно

$$\eta_K = \frac{Q_H - Q_x}{Q_H} = \frac{T_H - T_x}{T_H}. \quad (12.20)$$

При выводе формулы (12.20) не оговаривалось, что служит рабочим телом тепловой машины (в отличие от вывода формулы (12.4), где рабочим телом был идеальный газ). Следовательно, *КПД тепловой машины, совершающей цикл Карно, не зависит от природы рабочего тела, а определяется лишь температурами нагревателя и холодильника*. Это есть формулировка **первой теоремы Карно**.

Если бы при проведении цикла были какие-то необратимые процессы, то, как следует из (12.13),

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$$

и

$$\frac{Q_{1-2}}{T_1} - \frac{|Q_{3-4}|}{T_2} < 0; \quad \frac{|Q_{3-4}|}{Q_{1-2}} > \frac{T_2}{T_1}; \quad \frac{Q_x}{Q_H} > \frac{T_x}{T_H}.$$

Отсюда получаем

$$\eta = 1 - \frac{Q_x}{Q_H} < 1 - \frac{T_x}{T_H} = \eta_K.$$

Следовательно, *любая тепловая машина, работающая при заданных значениях температур нагревателя T_H и холодильника T_x , имеет КПД меньший, чем машина, работающая по циклу Карно при тех же значениях температур нагревателя и холодильника*. Это есть формулировка **второй теоремы Карно**.

Краткие выводы

1. Формулировки второго начала термодинамики:

а) Кельвина: *процессы, единственным конечным результатом которых явилось бы полное превращение тепловой энергии в механическую работу без каких-либо изменений в окружающих телах, невозможны*. Или в эквивалентной форме: *невозможен циклический процесс, единственным результатом которого является превращение в работу теплоты, отнятой у нагревателя, без того, чтобы не произошли изменения в каком-то третьем теле*;

б) Клаузиуса: *невозможны процессы, единственным конечным результатом которых явился бы самопроизвольный переход теплоты от менее нагретого тела к более нагретому*;

- в) Кельвина – Планка: *невозможен вечный двигатель второго рода;*
 г) Больцмана: *энтропия замкнутой системы при необратимом процессе возрастает.*

2. Коэффициент полезного действия тепловой машины

$$\eta = \frac{A}{Q_H} = \frac{Q_H - Q_X}{Q_H}.$$

3. Холодильный коэффициент тепловой машины с обратным циклом

$$\kappa = \frac{Q_X}{A'} = \frac{Q_X}{Q_H - Q_X}.$$

4. Коэффициент полезного действия машины Карно

$$\eta_K = \frac{T_H - T_X}{T_H}.$$

5. Теоремы Карно:

а) первая теорема: *КПД тепловой машины, совершающей цикл Карно, не зависит от природы рабочего тела, а определяется лишь температурами нагревателя и холодильника;*

б) вторая теорема: *любая тепловая машина, работающая при заданных значениях температур нагревателя T_H и холодильника T_X , имеет КПД меньший, чем машина, работающая по циклу Карно при тех же значениях температур нагревателя и холодильника.*

6. Физический смысл энтропии: энтропия характеризует степень упорядоченности системы:

$$S = k \ln \Omega.$$

7. Третье начало термодинамики (теорема Нернста): *при приближении к абсолютному нулю приращение энтропии стремится к вполне определенному конечному пределу, не зависящему от значений, которые принимают все параметры, характеризующие состояние системы.*

8. Изменение энтропии в обратимых процессах:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}; \quad S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}; \quad \oint \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

9. Изменение энтропии в необратимых процессах:

$$dS > \frac{\delta Q}{T}; \quad S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}; \quad \oint \frac{\delta Q}{T} < 0.$$

10. Термодинамическое равенство:

$$TdS = dU + \delta A.$$

11. Изменение энтропии идеального газа при обратимых процессах

$$\Delta S = \nu C_V \ln \frac{p_2}{p_1} + \nu C_p \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - \nu R \ln \frac{p_2}{p_1}.$$

12. Изменение энтропии реального газа при обратимых процессах

$$\Delta S = \nu C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2 - \nu b}{V_1 - \nu b}.$$

Вопросы для самоконтроля и повторения

1. Какие вы знаете формулировки второго начала термодинамики?
2. Может ли холодильный коэффициент превышать единицу?
3. От чего зависит КПД тепловой машины, совершающей цикл Карно?
4. Как по известным максимальной и минимальной температурам в циклическом процессе определить максимально возможный КПД тепловой машины, работающей в таком же диапазоне температур?
5. Запишите выражение первого начала термодинамики через энтропию.
6. Может ли энтропия убывать в ходе необратимого процесса?
7. Запишите выражения для изменения энтропии в обратимом и необратимом процессах.
8. Чему равно изменение энтропии в цикле, состоящем из обратимых процессов?
9. В каком направлении может изменяться энтропия замкнутой системы? незамкнутой системы?
10. В чем состоит физический смысл энтропии?

Задачи

1. Определите КПД цикла 1–2–3–1, представленного на рисунке, если на участке 1–2 температура увеличивается в $n = 4$ раза. Рабочее тело – идеальный одноатомный газ.

Решение

Поскольку циклический процесс 1–2–3–1 на диаграмме $p-V$ представляет собой простую геометрическую фигуру, площадь которой легко найти, то для определения КПД цикла воспользуемся формулой

$$\eta = A/Q_{\text{н}},$$

где A – работа газа за цикл; $Q_{\text{н}}$ – количество теплоты, полученное рабочим телом за цикл от нагревателя.

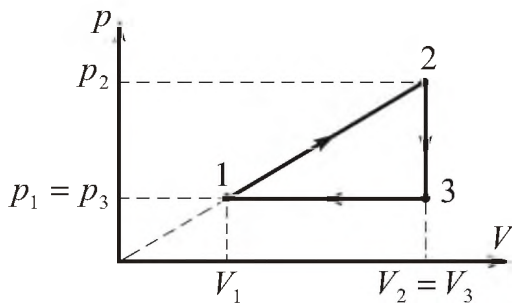


Рис. к задаче № 1

Работа газа за цикл численно равна площади фигуры, ограниченной графиками процессов, из которых состоит цикл в переменных $p-V$ (в нашем случае – площади треугольника):

$$A = \frac{1}{2} (p_2 - p_1)(V_2 - V_1). \quad (1)$$

Чтобы найти количество теплоты $Q_{\text{н}}$, полученное за цикл от нагревателя, рассмотрим последовательно участки цикла, определяя на каждом из них изменения внутренней энергии газа, работу и количество полученной (отданной) теплоты (см. решение задач §11).

В процессе расширения 1–2 температура газа и его объем монотонно увеличиваются. Следовательно,

$$\Delta U_{1-2} = \nu C_V (T_2 - T_1) > 0; \quad A_{1-2} > 0; \quad Q_{1-2} = \Delta U_{1-2} + A_{1-2} > 0.$$

В изохорическом процессе 2–3 температура газа уменьшается, а его объем не изменяется. Поэтому

$$\Delta U_{2-3} = \nu C_V (T_3 - T_2) < 0; \quad A_{2-3} = 0; \quad Q_{2-3} = \Delta U_{2-3} < 0.$$

При изобарическом сжатии 3–1 температура газа и его объем уменьшаются. Следовательно,

$$\Delta U_{3-1} = \nu C_V (T_1 - T_3) < 0; \quad A_{3-1} < 0; \quad Q_{3-1} = \Delta U_{3-1} + A_{3-1} < 0.$$

Таким образом, в цикле 1–2–3–1 рабочее тело получает теплоту только на участке 1–2:

$$Q_H = Q_{1-2} = \Delta U_{1-2} + A_{1-2} = \nu C_V (T_2 - T_1) + \frac{1}{2} (p_1 + p_2) (V_2 - V_1), \quad (2)$$

где учтено, что работа на участке 1–2 численно равна площади трапеции 1–2– V_2 – V_1 под графиком процесса 1–2.

Поскольку процесс 1–2 не является изопроцессом, то уравнение Менделеева – Клапейрона, записанное в характерных точках цикла

$$p_1 V_1 = \nu R T_1; \quad p_2 V_2 = \nu R T_2; \quad p_1 V_2 = \nu R T_3, \quad (3)$$

следует дополнить уравнением процесса 1–2, записав его в начальном и конечном состояниях:

$$p_1 = \alpha V_1; \quad p_2 = \alpha V_2,$$

или

$$p_1 V_2 = p_2 V_1. \quad (4)$$

Из (3) с учетом (4) найдем T_3 :

$$\frac{T_3}{T_1} = \frac{V_2}{V_1}; \quad \frac{T_3}{T_2} = \frac{p_1}{p_2}; \quad \frac{T_3^2}{T_1 T_2} = \frac{p_1 V_2}{p_2 V_1}; \quad T_3 = \sqrt{T_1 T_2}. \quad (5)$$

Раскрыв скобки в (1) и (2)

$$A = \frac{1}{2} (p_2 V_2 - p_2 V_1 - p_1 V_2 + p_1 V_1);$$

$$Q_H = \nu C_V (T_2 - T_1) + \frac{1}{2} (p_1 V_2 - p_1 V_1 + p_2 V_2 - p_2 V_1),$$

с учетом (3)–(5) и условия задачи ($T_2 = n T_1$) получим:

$$A = \frac{1}{2} (\nu R T_2 - 2 \nu R T_3 + \nu R T_1) = \frac{1}{2} \nu R T_1 (n - 2 \sqrt{n} + 1);$$

$$Q_H = \nu C_V T_1 (n - 1) + \frac{1}{2} (\nu R T_2 - \nu R T_1) = 2 \nu R T_1 (n - 1),$$

где учтено, что молярная теплоемкость одноатомного газа при постоянном объеме $C_V = \frac{3}{2} R$.

Следовательно, КПД цикла

$$\eta = \frac{A}{Q_H} = \frac{\frac{1}{2} \nu R T_1 (n - 2 \sqrt{n} + 1)}{2 \nu R T_1 (n - 1)} = \frac{(\sqrt{n} - 1)^2}{4(n - 1)} = \frac{\sqrt{n} - 1}{4(\sqrt{n} + 1)} = \frac{1}{12} \approx 8,3\%.$$

Ответ: $\eta = \frac{\sqrt{n} - 1}{4(\sqrt{n} + 1)} = \frac{1}{12} \approx 8,3\%.$

2. Определите КПД цикла, состоящего из изотермы, изохоры и адиабаты, если в пределах цикла абсолютная температура изменяется в n раз, а изотермический процесс проходит при максимальной температуре цикла. Рабочее тело – идеальный газ.

Решение

Поскольку адиабата на диаграмме p – V идет круче изотермы, то цикл будет иметь вид, представленный на рисунке, где участок 1–2 соответствует процессу изотермического расширения, а 3–1 – процессу адиабатического сжатия.

В отличие от задачи №1, здесь цикл на диаграмме p – V представляет собой сложную фигуру, площадь которой (численно равную работе за цикл) определить геометрически нельзя. Поэтому для определения КПД цикла воспользуемся формулой

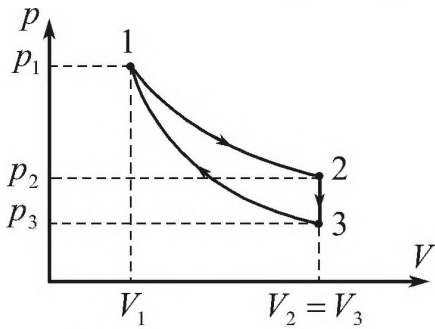


Рис. к задаче №2

$$\eta = \frac{Q_H - Q_X}{Q_H},$$

где Q_H , Q_X – количества теплоты, полученные рабочим телом за цикл от нагревателя и отданные холодильнику соответственно.

Рассмотрим последовательно участки цикла, определяя на каждом из них изменения внутренней энергии газа, работу и количество полученной (отданной) теплоты.

При изотермическом расширении 1–2 температура газа не изменяется, а его объем увеличивается. Следовательно,

$$\Delta U_{1-2} = 0; \quad A_{1-2} = \nu R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} > 0; \quad Q_{1-2} = A_{1-2} > 0,$$

где использовано выражение (11.7) для работы в изотермическом процессе.

В изохорическом процессе 2–3 температура газа уменьшается, а его объем не изменяется. Поэтому

$$\Delta U_{2-3} = \nu C_V (T_3 - T_2) < 0; \quad A_{2-3} = 0; \quad Q_{2-3} = \Delta U_{2-3} < 0.$$

В адиабатическом процессе 3–1 система теплоизолирована и

$$Q_{3-1} = 0.$$

Следовательно, в цикле 1–2–3–1 рабочее тело получает теплоту в процессе 1–2 и отдает в процессе 2–3:

$$Q_H = Q_{1-2} = A_{1-2} = \nu R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1};$$

$$Q_X = |Q_{2-3}| = |\Delta U_{2-3}| = |\nu C_V (T_3 - T_2)| = \nu C_V (T_1 - T_3).$$

Записав уравнение адиабаты в начальном и конечном состояниях процесса 3–1 в виде

$$T_3 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1},$$

получим

$$\frac{V_2}{V_1} = \left(\frac{T_1}{T_3} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}}.$$

Следовательно, с учетом условия задачи ($T_1 = n T_3$) КПД цикла

$$\eta = 1 - \frac{Q_X}{Q_H} = 1 - \frac{\nu C_V (T_1 - T_3)}{\nu R T_1 \ln (V_2/V_1)} = 1 - \frac{(\gamma - 1) C_V (T_1 - T_3)}{R T_1 \ln (T_1/T_3)} = 1 - \frac{(\gamma - 1) C_V (n - 1)}{n R \ln n}.$$

Выразив молярную теплоемкость идеального газа при постоянном объеме с помощью формулы Майера

$$C_p = C_V + R$$

через показатель адиабаты $\gamma = C_p/C_V$

$$C_V = \frac{R}{\gamma - 1},$$

окончательно получим

$$\eta = 1 - \frac{n - 1}{n \ln n}.$$

Ответ: $\eta = 1 - \frac{n - 1}{n \ln n}.$

3. Определите КПД цикла, состоящего из двух изотерм и двух изохор, если в пределах цикла объем изменяется в n раз, а абсолютная температура – в k раз. Рабочее тело – идеальный газ с показателем адиабаты γ .

Решение

Рассмотрим последовательно участки цикла и определим количества теплоты, полученные рабочим телом за цикл от нагревателя Q_H и отданные холодильнику Q_X .

При изотермическом расширении 1–2 температура газа не изменяется, а его объем увеличивается. Следовательно,

$$\Delta U_{1-2} = 0; \quad A_{1-2} > 0; \quad Q_{1-2} = A_{1-2} > 0.$$

В изохорическом процессе 2–3 температура газа уменьшается, а его объем не изменяется.

Поэтому

$$\Delta U_{2-3} = \nu C_V (T_3 - T_2) = \nu C_V (T_3 - T_1) < 0; \quad A_{2-3} = 0; \quad Q_{2-3} = \Delta U_{2-3} < 0.$$

При изотермическом сжатии 3–4 температура газа не изменяется, а его объем уменьшается. Следовательно,

$$\Delta U_{3-4} = 0; \quad A_{3-4} < 0; \quad Q_{3-4} = A_{3-4} < 0.$$

В изохорическом процессе 4–1 температура газа увеличивается, а его объем не изменяется. Поэтому

$$\Delta U_{4-1} = \nu C_V (T_1 - T_4) = \nu C_V (T_1 - T_3) > 0; \quad A_{4-1} = 0; \quad Q_{4-1} = \Delta U_{4-1} > 0.$$

Следовательно, в цикле 1–2–3–4–1 рабочее тело получает теплоту в процессах 1–2 и 4–1, а отдает в процессах 2–3 и 3–4:

$$Q_H = Q_{1-2} + Q_{4-1} = A_{1-2} + \Delta U_{4-1} = \nu R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + \nu C_V (T_1 - T_3);$$

$$Q_X = |Q_{2-3} + Q_{3-4}| = |\Delta U_{2-3} + A_{3-4}| = \nu C_V (T_1 - T_3) + \nu R T_3 \ln \frac{V_2}{V_1},$$

где учтено, что работа в изотермических процессах (см. выражение (11.7))

$$A_{1-2} = \nu R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}; \quad A_{3-4} = \nu R T_3 \ln \frac{V_4}{V_3} = -\nu R T_3 \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Следовательно, с учетом условия задачи ($V_2 = n V_1$; $T_1 = k T_3$) КПД цикла

$$\eta = 1 - \frac{Q_X}{Q_H} = 1 - \frac{\nu C_V (T_1 - T_3) + \nu R T_3 \ln (V_2/V_1)}{\nu R T_1 \ln (V_2/V_1) + \nu C_V (T_1 - T_3)} = 1 - \frac{C_V (k - 1) + R \ln n}{R k \ln n + C_V (k - 1)}.$$

Поскольку молярная теплоемкость идеального газа при постоянном объеме (см. решение задачи №2)

$$C_V = \frac{R}{\gamma - 1},$$

то

$$\eta = 1 - \frac{(k - 1) + (\gamma - 1) \ln n}{(\gamma - 1) k \ln n + (k - 1)} = \frac{(\gamma - 1)(k - 1) \ln n}{(\gamma - 1) k \ln n + (k - 1)}.$$

Ответ: $\eta = \frac{(\gamma - 1)(k - 1) \ln n}{(\gamma - 1) k \ln n + (k - 1)}.$

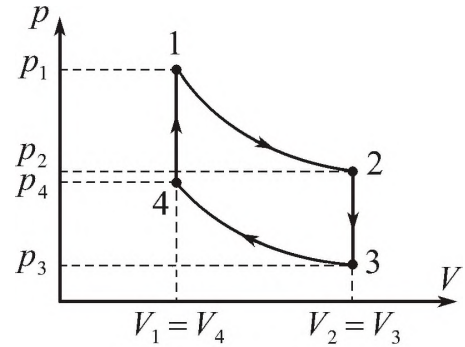


Рис. к задаче №3

4. Определите КПД цикла, состоящего из двух изобар и двух адиабат, если в пределах цикла давление изменяется в n раз. Рабочее тело – идеальный газ с показателем адиабаты γ .

Решение

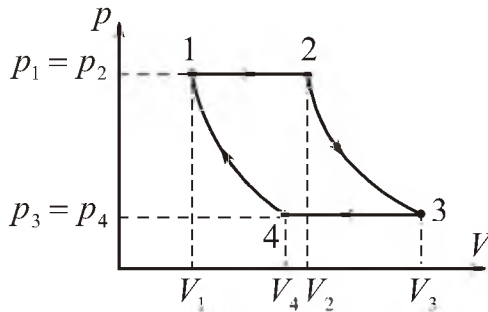


Рис. к задаче №4

Рассмотрим последовательно участки цикла и определим количества теплоты, полученные рабочим телом за цикл от нагревателя Q_H и отданные холодильнику Q_X .

При изобарическом расширении 1–2 температура газа и его объем увеличиваются. Следовательно,

$$\Delta U_{1-2} = \nu C_V (T_2 - T_1) > 0; \quad A_{1-2} > 0;$$

$$Q_{1-2} = \Delta U_{1-2} + A_{1-2} > 0.$$

В адиабатическом процессе 2–3 система теплоизолирована и

$$Q_{2-3} = 0.$$

При изобарическом сжатии 3–4 температура газа и его объем уменьшаются.

Поэтому

$$\Delta U_{3-4} = \nu C_V (T_4 - T_3) < 0; \quad A_{3-4} < 0; \quad Q_{3-4} = \Delta U_{3-4} + A_{3-4} < 0.$$

В адиабатическом процессе 4–1

$$Q_{4-1} = 0.$$

Следовательно, в цикле 1–2–3–4–1 рабочее тело получает теплоту только в процессе 1–2 и отдает в процессе 3–4:

$$Q_H = Q_{1-2} = \Delta U_{1-2} + A_{1-2} = \nu C_V (T_2 - T_1) + p_1 (V_2 - V_1);$$

$$Q_X = |Q_{3-4}| = |\Delta U_{3-4} + A_{3-4}| = \nu C_V (T_3 - T_4) + p_3 (V_3 - V_4),$$

где учтено, что работа на участках 1–2 и 3–4 численно равна площадям под графиками соответствующих процессов.

Записав уравнение Менделеева – Клапейрона в характерных точках цикла

$$p_1 V_1 = \nu R T_1; \quad p_1 V_2 = \nu R T_2; \quad p_3 V_3 = \nu R T_3; \quad p_3 V_4 = \nu R T_4,$$

получим:

$$Q_H = \frac{C_V + R}{R} p_1 (V_2 - V_1); \quad Q_X = \frac{C_V + R}{R} p_3 (V_3 - V_4). \quad (1)$$

Записав уравнение адиабаты в начальных и конечных состояниях процессов 2–3 и 4–1 в виде

$$p_1 V_2^\gamma = p_3 V_3^\gamma; \quad p_1 V_1^\gamma = p_3 V_4^\gamma,$$

с учетом условия задачи ($p_1 = n p_3$) находим:

$$V_4 = \left(\frac{p_1}{p_3} \right)^{1/\gamma} V_1 = n^{1/\gamma} V_1; \quad V_3 = \left(\frac{p_1}{p_3} \right)^{1/\gamma} V_2 = n^{1/\gamma} V_2. \quad (2)$$

Следовательно, с учетом выражений (1) и (2) КПД цикла

$$\eta = 1 - \frac{Q_X}{Q_H} = 1 - \frac{p_3 (V_3 - V_4)}{p_1 (V_2 - V_1)} = 1 - \frac{n^{1/\gamma} (V_2 - V_1)}{n (V_2 - V_1)} = 1 - n^{(1-\gamma)/\gamma}.$$

Ответ: $\eta = 1 - n^{(1-\gamma)/\gamma}$.

5. Тепловая машина совершает цикл Карно. Определите КПД цикла, если на участке адиабатического расширения объем увеличивается в n раз. Рабочее тело – идеальный газ с показателем адиабаты γ .

Решение

КПД тепловой машины, совершающей цикл Карно, определяется лишь температурами нагревателя и холодильника:

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

где $T_H = T_1$, $T_X = T_2$ – температуры рабочего тела в изотермических процессах 1–2 и 3–4 соответственно.

Записав уравнение адиабаты в начальном и конечном состояниях процесса 2–3 в виде

$$T_2 V_2^{\gamma-1} = T_3 V_3^{\gamma-1},$$

получим

$$\frac{T_2}{T_3} = \left(\frac{V_2}{V_3} \right)^{\gamma-1}.$$

Следовательно, с учетом условия задачи ($V_3 = n V_2$)

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_3} = 1 - \left(\frac{V_2}{V_3} \right)^{\gamma-1} = 1 - n^{1-\gamma}.$$

Ответ: $\eta = 1 - n^{1-\gamma}$.

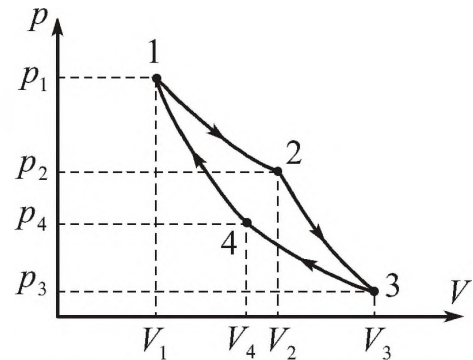


Рис. к задаче №5

6. Тепловую машину, совершающую цикл Карно с КПД $\eta = 10\%$, используют при тех же тепловых резервуарах как холодильную машину. Определите ее холодильный коэффициент.

Решение

Тепловая машина, совершающая цикл Карно, получает теплоту на участке изотермического расширения 1–2 и отдает на участке изотермического сжатия 3–4 (см. рисунок к задаче № 5). Поскольку в изотермических процессах внутренняя энергия не меняется, то

$$Q_H = Q_{1-2} = \Delta U_{1-2} + A_{1-2} = A_{1-2}; \quad Q_X = |Q_{3-4}| = |\Delta U_{3-4} + A_{3-4}| = |A_{3-4}|,$$

а КПД машины

$$\eta = \frac{Q_H - Q_X}{Q_H} = 1 - \frac{Q_X}{Q_H} = 1 - \frac{|A_{3-4}|}{A_{1-2}}. \quad (1)$$

Если машина совершает обратный цикл, получается цикл холодильной машины. Такая машина отбирает от тела с меньшей температурой (холодильника) количество теплоты

$$Q_X = Q_{4-3} = |Q_{3-4}| = |A_{3-4}|$$

и отдает телу с более высокой температурой (нагревателю) количество теплоты

$$Q_H = |Q_{2-1}| = Q_{1-2} = A_{1-2},$$

большее Q_2 .

С учетом выражения (1) холодильный коэффициент такой машины

$$\kappa = \frac{Q_x}{Q_H - Q_x} = \frac{|A_{3-4}|}{A_{1-2} - |A_{3-4}|} = \frac{(1 - \eta) A_{1-2}}{A_{1-2} - (1 - \eta) A_{1-2}} = \frac{1 - \eta}{\eta} = 9.$$

Ответ: $\kappa = \frac{1 - \eta}{\eta} = 9.$

7. Определите приращение энтропии одного моля идеального газа с показателем адиабаты γ при увеличении его абсолютной температуры в n раз, если процесс нагревания протекал: 1) изохорически; 2) изобарически.

Решение

В случае изохорического нагревания процесс можно сделать обратимым, приведя газ в тепловой контакт с нагревателем, температура которого бесконечно медленно увеличивается так, что в каждый момент времени давление и температура газа имеют определенные значения, одинаковые для всего газа. При этом газ будет заимствовать теплоту от нагревателя и увеличивать свою внутреннюю энергию.

В случае изобарического нагревания процесс можно также сделать обратимым, приведя газ в тепловой контакт с нагревателем (температура которого бесконечно медленно увеличивается) и бесконечно медленно расширяя газ. При этом газ, получая теплоту от нагревателя, будет увеличивать свою внутреннюю энергию и совершать работу.

Для решения задачи воспользуемся известными формулами (12.10) для изменения энтропии идеального газа в обратимых процессах:

$$\Delta S = \nu C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - \nu R \ln \frac{p_2}{p_1}.$$

Следовательно, в случае изохорного нагревания

$$\Delta S_V = \nu C_V \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{\nu R}{\gamma - 1} \ln n,$$

где использовано выражение для молярной теплоемкости идеального газа при постоянном объеме (см. решение задачи № 2)

$$C_V = \frac{R}{\gamma - 1}.$$

В случае изобарического процесса

$$\Delta S_p = \nu C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{\gamma \nu R}{\gamma - 1} \ln n,$$

где молярная теплоемкость при постоянном давлении с учетом формулы Майера представлена в виде

$$C_p = C_V + R = \frac{R}{\gamma - 1} + R = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}.$$

Ответ: 1) $\Delta S_V = \frac{\nu R}{\gamma - 1} \ln n$; 2) $\Delta S_p = \frac{\gamma \nu R}{\gamma - 1} \ln n.$

8. Один моль идеального газа с показателем адиабаты γ совершает политропический процесс, в результате которого абсолютная температура газа увеличивается в k раз. Показатель политропы $n > \gamma$. Определите приращение энтропии газа.

Решение

Поскольку энтропия является функцией состояния, то, чтобы определить изменение энтропии в любом процессе, нужно перевести систему какими-либо обратимыми процессами из начального состояния в конечное и, вычислив изменение энтропии в этих процессах, сложить их.

Переведем газ из начального состояния (p_1, V_1, T_1) в конечное состояние (p_2, V_2, T_2) с помощью каких-либо квазистатических процессов.

Это можно сделать, например, если бесконечно медленно переводить газ изохорически из начального состояния (p_1, V_1, T_1) в промежуточное (p, V_1, T_2) , а затем изотермически – из промежуточного состояния (p, V_1, T_2) в конечное (p_2, V_2, T_2) .

Изменение энтропии газа при изохорическом переходе 1–3 из начального состояния (p_1, V_1, T_1) в промежуточное (p, V_1, T_2) (см. решение задачи №7)

$$\Delta S_{1-3} = \frac{\nu R}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right),$$

а при изотермическом переходе 3–2 из промежуточного состояния (p, V_1, T_2) в конечное (p_2, V_2, T_2) (см. формулу (12.10))

$$\Delta S_{3-2} = \nu R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right).$$

В силу аддитивности энтропии

$$\Delta S = \Delta S_{1-3} + \Delta S_{3-2} = \frac{\nu R}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + \nu R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right).$$

Исключив в уравнении политропы $p V^n = \text{const}$ давление с помощью уравнения Менделеева – Клапейрона, получим

$$T V^{n-1} = \text{const}.$$

Следовательно,

$$T_1 V_1^{n-1} = T_2 V_2^{n-1}; \quad \frac{V_1}{V_2} = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{1}{n-1}};$$

$$\Delta S = \frac{\nu R}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - \nu R \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{1}{n-1}} = \frac{\nu R}{\gamma - 1} \ln k - \frac{\nu R}{n-1} \ln k = \frac{\nu R (n - \gamma)}{(\gamma - 1)(n - 1)} \ln k,$$

где учтено, что $T_2 = k T_1$.

Ответ:
$$\Delta S = \frac{\nu R (n - \gamma)}{(\gamma - 1)(n - 1)} \ln k.$$

9. Определите КПД цикла, представленного на рисунке на диаграмме $T-S$ (где T – абсолютная температура; S – энтропия), если в пределах цикла абсолютная температура изменяется в n раз.

Решение

Изменение энтропии для обратимых процессов

$$dS = \frac{\delta Q}{T}.$$

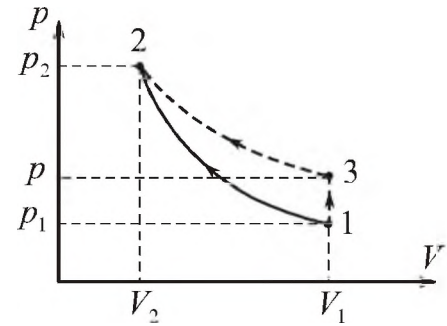


Рис. к задаче №8

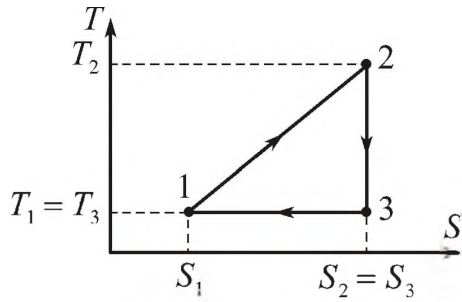


Рис. к задаче №9

Следовательно, количество теплоты, сообщаемое телу в каком-либо обратимом процессе,

$$\delta Q = T dS; \quad Q = \int_1^2 T dS,$$

численно равно площади, заключенной под графиком процесса на диаграмме $T-S$ между двумя крайними вертикальными линиями $S_1 = \text{const}$ и $S_2 = \text{const}$.

Обратимся к нашей задаче.

Все процессы, проводимые с рабочим телом, будем полагать достаточно медленными, чтобы их можно было считать квазистатическими.

Рассмотрим последовательно участки цикла и определим количества теплоты, полученной рабочим телом за цикл от нагревателя Q_H и отданной холодильнику Q_X .

На участке 1–2 энтропия возрастает и рабочее тело получает количество теплоты, численно равное площади трапеции под графиком процесса:

$$Q_{1-2} = \frac{1}{2} (T_1 + T_2) (S_2 - S_1).$$

В процессе 2–3 энтропия не меняется. Поэтому

$$Q_{2-3} = 0.$$

На участке 3–1 энтропия уменьшается и рабочее тело отдает количество теплоты, численно равное площади прямоугольника под графиком процесса:

$$|Q_{3-1}| = T_1 (S_2 - S_1).$$

Следовательно, в цикле 1–2–3–1 рабочее тело получает теплоту в процессе 1–2, а отдает в процессе 3–1:

$$Q_H = Q_{1-2} = \frac{1}{2} (T_1 + T_2) (S_2 - S_1); \quad Q_X = |Q_{3-1}| = T_1 (S_2 - S_1).$$

С учетом условия задачи ($T_2 = n T_1$) КПД цикла

$$\eta = \frac{Q_H - Q_X}{Q_H} = 1 - \frac{Q_X}{Q_H} = 1 - \frac{T_1 (S_2 - S_1)}{\frac{1}{2} (T_1 + T_2) (S_2 - S_1)} = 1 - \frac{2}{n+1} = \frac{n-1}{n+1}.$$

Ответ: $\eta = \frac{n-1}{n+1}$.

10. Один моль ван-дер-ваальсовского газа, имевший объем V_1 и температуру T_1 , переведен в состояние с объемом V_2 и температурой T_2 . Определите приращение энтропии газа, считая его молярную теплоемкость при постоянном объеме C_V известной.

Решение

Переведем газ из начального состояния в конечное какими-либо квазистатическими процессами, например, сначала бесконечно медленно будем переводить газ изобарически из начального состояния (p_1, V_1, T_1) в промежуточное (p_1, V_2, T) , а затем изохорически – из промежуточного состояния (p_1, V_2, T) в конечное (p_2, V_2, T_2) .

Для решения задачи воспользуемся формулой (12.11) для изменения энтропии ван-дер-ваальсовского газа в обратимых процессах:

$$\Delta S = \nu C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2 - \nu b}{V_1 - \nu b}$$

Следовательно, приращение энтропии газа в изобарическом процессе

$$\Delta S_p = \nu C_v \ln \left(\frac{T}{T_1} \right) + \nu R \ln \left(\frac{V_2 - \nu b}{V_1 - \nu b} \right),$$

а в изохорическом процессе

$$\Delta S_v = \nu C_v \ln \left(\frac{T_2}{T} \right).$$

В силу аддитивности энтропии

$$\Delta S = \Delta S_p + \Delta S_v = \nu C_v \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + \nu R \ln \left(\frac{V_2 - \nu b}{V_1 - \nu b} \right).$$

Ответ: $\Delta S = \nu C_v \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + \nu R \ln \left(\frac{V_2 - \nu b}{V_1 - \nu b} \right).$

Задачи для самостоятельного решения

12.1. Определите КПД цикла 1–2–3–4–1, представленного на рисунке. Рабочее тело – идеальный одноатомный газ.

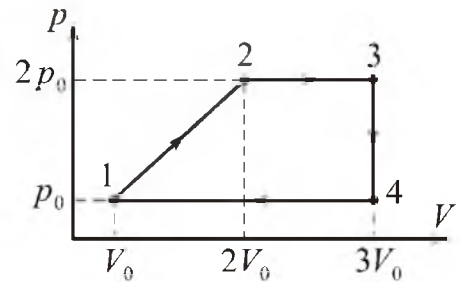


Рис. к задаче № 12.1

12.2. Определите КПД цикла, состоящего из изобары, адиабаты и изотермы, если в пределах цикла абсолютная температура изменяется в n раз, а изотермический процесс проходит при минимальной температуре цикла. Рабочее тело – идеальный газ.

12.3. Определите КПД цикла, состоящего из двух изобар и двух изотерм, если в пределах цикла давление изменяется в n раз, а абсолютная температура – в k раз. Рабочее тело – идеальный газ с показателем адиабаты γ .

12.4. Определите КПД цикла, состоящего из двух изохор и двух адиабат, если в пределах цикла объем изменяется в n раз. Рабочее тело – идеальный газ с показателем адиабаты γ .

12.5. Тепловая машина совершает цикл Карно. Определите КПД цикла, если на участке адиабатического расширения давление уменьшается в n раз. Рабочее тело – идеальный газ с показателем адиабаты γ .

12.6. Тепловую машину, совершающую некоторый обратимый цикл с КПД $\eta = 25\%$, используют при тех же тепловых резервуарах как холодильную машину. Определите ее холодильный коэффициент.

12.7. Объем $\nu = 2$ моль кислорода изотермически увеличили в $n = 2$ раза. Определите приращение энтропии газа, считая его идеальным.

12.8. Идеальный одноатомный газ в количестве $\nu = 2$ моль расширяется так, что давление газа увеличивается прямо пропорционально объему. Определите приращение энтропии газа при увеличении его объема в $n = 2$ раза.

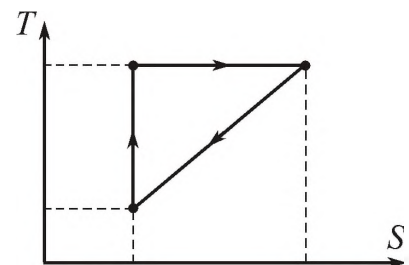


Рис. к задаче № 12.9

12.9. Определите КПД цикла, представленного на диаграмме $T-S$ (где T – абсолютная температура, S – энтропия), если в пределах цикла абсолютная температура изменяется в n раз.

12.10. Один моль ван-дер-ваальсовского газа изотермически расширился от объема V_1 до V_2 . Определите приращение энтропии, считая поправки Ван-дер-Ваальса известными.

Тесты

1. Изменение внутренней энергии рабочего тела за цикл работы тепловой машины равно ...

А. $\Delta U = 0$

Б. $\Delta U > 0$

В. $\Delta U < 0$

Г. Зависит от цикла

2. Тепловая машина за 1 час работы получает от нагревателя $Q_{11} = 280$ кДж теплоты и отдает за это же время холодильнику $Q_x = 100$ кДж теплоты. Определите полезную мощность двигателя.

А. $N = 50$ Вт

Б. $N = 100$ Вт

В. $N = 150$ Вт

Г. $N = 200$ Вт

3. Тепловой двигатель с КПД $\eta = 20\%$ совершает за цикл работу $A = 200$ Дж. Определите количество теплоты, отданное за цикл холодильнику.

Ответ: _____ Дж

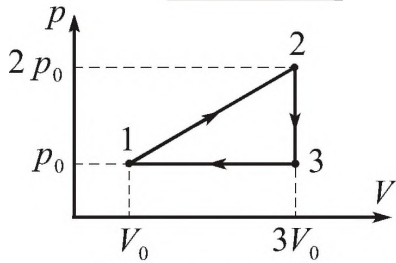


Рис. к тесту № 5

4. Рабочие тела двух тепловых машин получают за один час одинаковые количества теплоты. Первая при КПД $\eta_1 = 18\%$ имеет мощность $N_1 = 32$ кВт. Определите мощность второй машины, КПД которой равен $\eta_2 = 27\%$.

Ответ: _____ кВт

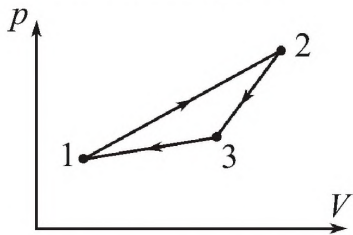


Рис. к тесту № 6

5. На рисунке изображен циклический процесс, совершаемый идеальным одноатомным газом. Определите КПД цикла.

А. $\eta = 1/6$

Б. $\eta = 5/27$

В. $\eta = 2/21$

Г. $\eta = 1/12$

6. На рисунке изображен циклический процесс, совершаемый идеальным газом. КПД цикла $\eta = 20\%$. Определите КПД цикла, если точка 4 лежит на середине отрезка, изображающего процесс 3–1.

Ответ: _____%

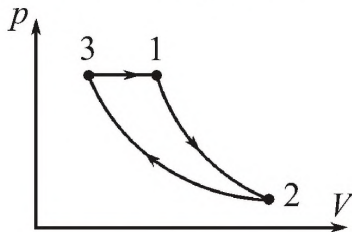


Рис. к тесту № 7

7. Циклический процесс, представленный на рисунке, состоит из адиабаты, изотермы и изобары. Рабочее тело – идеальный газ. КПД цикла равен $\eta = 20\%$. В изотермическом процессе над газом совершается работа $A_{2-3} = 600$ Дж. Определите работу газа за цикл.

А. $A = 100$ Дж

Б. $A = 150$ Дж

В. $A = 200$ Дж

Г. $A = 300$ Дж

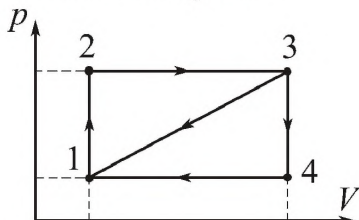


Рис. к тесту № 8

8. Определите, во сколько раз КПД цикла 1–2–3–4–1 превышает КПД цикла 1–2–3–1, представленных на рисунке.

Ответ: _____

9. Тепловая машина совершает цикл Карно. Получив от нагревателя $Q_H = 4$ кДж теплоты, машина совершила работу $A = 3$ кДж. Во сколько раз температура нагревателя больше температуры холодильника?

- А. $T_H/T_X = 4/3$ Б. $T_H/T_X = 1,5$
 В. $T_H/T_X = 2$ Г. $T_H/T_X = 4$

10. Тепловая машина совершает цикл Карно. Температура нагревателя $T_1 = 600$ К, холодильника $T_2 = 300$ К. Температуру нагревателя увеличили на $\Delta T_1 = 100$ К. На сколько градусов следует увеличить температуру холодильника, чтобы КПД машины не изменился?

Ответ: _____ К

11. Тепловая машина, совершающая цикл Карно в интервале температур от $T_1 = 273$ К до $T_2 = 373$ К, за 1 час работы получает от нагревателя $Q = 10^9$ Дж теплоты. Определите полезную мощность машины.

- А. $N \approx 74,5$ кВт Б. $N \approx 149$ кВт
 В. $N \approx 1240$ кВт Г. $N \approx 4470$ кВт

12. Тепловая машина, совершающая цикл Карно, в качестве рабочего тела использует идеальный газ. Определите КПД машины, если работа газа за цикл равна $A = 60$ кДж, а работа над газом на участке изотермического сжатия $A' = 40$ кДж.

Ответ: _____ %

13. Тепловая машина, совершающая цикл Карно, в качестве рабочего тела использует идеальный газ. Определите КПД тепловой машины, если работа газа на участке изотермического расширения равна $A_1 = 10$ кДж, а работа над газом на участке изотермического сжатия $A_2 = 5$ кДж.

Ответ: _____ %

14. Тепловая машина совершает цикл, представленный на рисунке. Определите максимально возможный КПД тепловой машины, совершающей цикл в том же диапазоне температур.

- А. $\eta_{\max} = 1/6$ Б. $\eta_{\max} = 2/3$
 В. $\eta_{\max} = 5/6$ Г. $\eta_{\max} = 3/4$

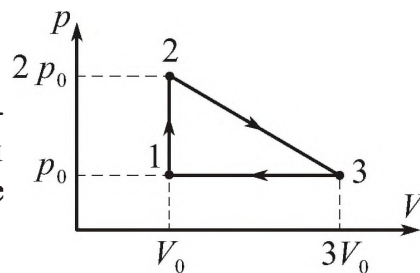


Рис. к тесту № 14

15. Тепловая машина совершает цикл, представленный на рисунке, где $p_0 = 10^5$ Па. Рабочее тело – идеальный газ. Определите давление p_2 газа на участке 2–3 изобарного расширения, если максимально возможный КПД тепловой машины, работающей в том же диапазоне температур, равен $\eta_{\max} = 60\%$.

Ответ: _____ кПа

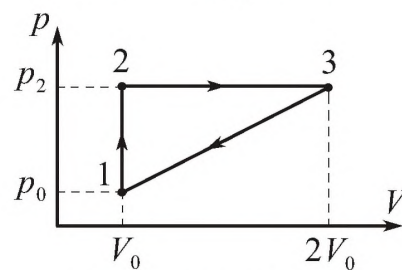


Рис. к тесту № 15

16. В результате работы $A = 10$ МДж, совершенной мотором холодильника, из морозильной камеры отвели $Q' = 40$ МДж теплоты. Количество теплоты, поступившей в помещение, равно ...

- А. $Q = 30$ МДж Б. $Q = 50$ МДж
 В. $Q = 20$ МДж Г. $Q = 25$ МДж

17. Тепловую машину, совершающую некоторый обратимый цикл с КПД $\eta = 10\%$, используют при тех же тепловых резервуарах как холодильную машину. Определите ее холодильный коэффициент.

Ответ: _____

18. Один моль идеального газа переводят из состояния (p_1, V_1, T_1) в состояние (p_2, V_2, T_1) тремя различными путями: первый раз изотермически, второй раз сначала по изохоре, затем по изобаре, а в третий раз сначала по адиабате, потом по изохоре. В каком случае изменение энтропии газа наибольшее?

- А. В первом Б. Во втором
В. В третьем Г. Во всех случаях одинаково

19. При расширении газа в пустоту энтропия ...

- А. Уменьшается Б. Увеличивается
В. Не изменяется Г. Зависит от состава газа

20. Один моль идеального газа с показателем адиабаты γ переводят изотермически из состояния (p_0, V_0, T_0) в состояние $(2p_0, 2V_0, T_0)$. Изменение энтропии газа равно ...

- А. $\Delta S = R \ln 2$ Б. $\Delta S = [R/(\gamma - 1)] \ln 2$
В. $\Delta S = [\gamma R/(\gamma - 1)] \ln 2$ Г. $\Delta S = [\gamma/(\gamma - 1)] \ln 2$

21. Один моль идеального газа с показателем адиабаты γ переводят изохорически из состояния (p_0, V_0, T_0) в состояние $(2p_0, V_0, 2T_0)$. Изменение энтропии газа равно ...

- А. $\Delta S = R \ln 2$ Б. $\Delta S = [R/(\gamma - 1)] \ln 2$
В. $\Delta S = [\gamma R/(\gamma - 1)] \ln 2$ Г. $\Delta S = [\gamma/(\gamma - 1)] \ln 2$

22. Один моль идеального газа с показателем адиабаты γ переводят изобарически из состояния (p_0, V_0, T_0) в состояние $(p_0, 2V_0, 2T_0)$. Изменение энтропии газа равно ...

- А. $\Delta S = R \ln 2$ Б. $\Delta S = [R/(\gamma - 1)] \ln 2$
В. $\Delta S = [\gamma R/(\gamma - 1)] \ln 2$ Г. $\Delta S = [\gamma/(\gamma - 1)] \ln 2$

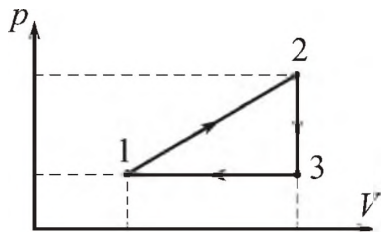


Рис. к тесту № 23

23. Тепловая машина совершает цикл, представленный на рисунке. Рабочее тело – идеальный газ. Изменение энтропии на участке расширения рабочего тела ...

- А. $\Delta S = 0$ Б. $\Delta S > 0$
В. $\Delta S < 0$ Г. $\Delta S \rightarrow \infty$

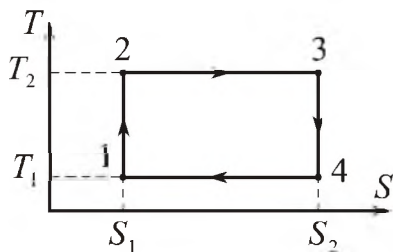


Рис. к тесту № 24

24. Определите КПД цикла, представленного на диаграмме $T-S$ (где T – абсолютная температура; S – энтропия), если в пределах цикла абсолютная температура изменяется в 2 раза.

Ответ: _____ %

25. Определите энтропию наиболее вероятного распределения $N = 6$ одинаковых молекул по двум половинам сосуда.

- А. $S \approx 2,76 \cdot 10^{-23}$ Дж/К Б. $S \approx 3,64 \cdot 10^{-23}$ Дж/К
В. $S \approx 9,08 \cdot 10^{-23}$ Дж/К Г. $S \approx 4,13 \cdot 10^{-23}$ Дж/К

§13. Явления переноса

Выше мы рассматривали главным образом свойства систем, находящихся в состоянии равновесия. Теперь рассмотрим некоторые процессы, с помощью которых происходит установление равновесия. Такие процессы называются *кинетическими* или *явлениями переноса*. Все они, как приближающие систему к состоянию равновесия, сопровождаются возрастанием энтропии и являются необратимыми.

Рассмотрим в качестве термодинамической системы идеальный газ.

Пусть газ находится в состоянии теплового равновесия. Это означает, что температура газа во всех частях занимаемого им объема одинакова, то есть средняя кинетическая энергия поступательного движения молекул повсюду в газе одна и та же. Если каким-либо образом одну часть газа нагреть, то тем самым равновесие будет нарушено. Но если после этого газ теплоизолировать и предоставить самому себе, то через некоторое время (время релаксации) равновесие восстановится – температура снова станет одинаковой во всех частях газа. Очевидно, что выравнивание температуры будет происходить вследствие непрерывного движения молекул. В нагретой части газа быстрых молекул больше, чем в других его частях, но из-за теплового движения быстрые молекулы устремляются туда, где их меньше, и таким образом их число становится в среднем одинаковым повсюду. Таким образом, при установлении равновесия происходит перенос энергии из той части газа, где она больше, туда, где она меньше. Этот процесс называется *теплопроводностью*.

Другой пример. Как известно, в состоянии равновесия не только температура газа, но и его концентрация (если, конечно, газ не находится во внешнем силовом поле) везде одинакова. Если теперь каким-то образом увеличить концентрацию в одной части газа, оставляя температуру неизменной, то через некоторое время концентрация газа снова выровняется. Такое выравнивание концентрации вызывается тепловым движением молекул и называется *диффузией*. При этом процессе происходит перенос массы газа.

Также равновесие газа может быть нарушено тем, что одной из его частей сообщена скорость течения, отличная от скоростей течения соседних частей. Благодаря переносу импульса молекул от быстро движущихся к медленно движущимся частям газа скорость течения всего газа станет через некоторое время одинаковой во всех его частях. Это явление называется *внутренним трением* или *вязкостью*. И в этом случае причиной выравнивания скорости течения газа является тепловое движение его молекул.

Как видим, нарушение равновесия приводит к переносу из одних мест среды в другие либо энергии, либо вещества, либо импульса. Интенсивность процесса переноса характеризуют потоком соответствующей величины или плотностью потока.

Потоком какой-либо величины (например, энергии, частиц, массы, импульса, заряда и др.) называется количество этой величины, проходящее в единицу времени через некоторую воображаемую поверхность. Поверхность, через которую рассматривается поток, может иметь любую форму; в частности, эта поверхность может быть замкнутой. Поток является скалярной алгебраической величиной, знак которой определяется выбором направления, вдоль которого поток считается положительным. *Плотностью потока* или *удельным потоком* называется поток через единичную площадку, перпендикулярную потоку.

Рассмотрим три упомянутых выше процесса более подробно.

13.1. Теплопроводность

Как мы уже знаем, если в разных местах газа температура различна, то возникает поток теплоты из мест более нагретых в места менее нагретые, продолжающийся до тех пор, пока температура всего газа не выровняется. Механизм процесса связан с беспорядочным тепловым движением молекул: молекулы из более нагретых мест газа, сталкиваясь при своем движении с молекулами соседних, менее нагретых участков, передают им часть своей энергии.

При рассмотрении теплопроводности предполагается, что это явление происходит в покоящейся среде. В частности, предполагается, что в среде отсутствуют какие-либо перепады давления, которые приводили бы к возникновению движения в ней, и кроме переноса теплоты, никаких других процессов не происходит.

Предположим, что температура газа меняется только вдоль какого-либо одного направления, которое мы примем за ось OX . *Плотностью теплового потока* q называется количество теплоты, проходящее за единицу времени через единичную площадку, перпендикулярную оси OX :

$$q = \frac{\delta Q}{dS dt}. \quad (13.1)$$

Из опыта следует, что

$$q = -\kappa \frac{dT}{dx}, \quad (13.2)$$

где dT/dx – называется *градиентом температуры*; κ – *коэффициентом теплопроводности*. Знак « $-$ » означает, что направление теплового потока противоположно направлению возрастания температуры, то есть теплота переносится в сторону уменьшения температуры.

Соотношение (13.2) называется **законом Фурье** и справедливо не только в газах, но и в жидких и твердых телах.

13.2. Диффузия

Диффузия газа возникает в том случае, если концентрация молекул газа в сосуде не является равномерной. При этом возникает поток вещества из областей с большей концентрацией в области с меньшей концентрацией. *Плотностью диффузионного потока* j называется количество молекул, пересекающих за единицу времени единичную площадку, перпендикулярную направлению движения вещества:

$$j = \frac{dN}{dS dt}. \quad (13.3)$$

Предположим, что концентрация меняется только вдоль какого-либо одного направления (оси OX). Как показывает опыт, плотность диффузионного потока в выбранном направлении

$$j = -D \frac{dn}{dx}, \quad (13.4)$$

где dn/dx – *градиент концентрации*; D – *коэффициент диффузии*; знак « $-$ » означает, что диффузионный поток направлен от мест с большей концентрацией молекул в места с меньшей концентрацией.

Соотношение (13.4) называется **законом Фика** и справедливо в любых средах (твердых, жидких, газообразных).

13.3. Внутреннее трение (вязкость)

Вязкость газов – это свойство, благодаря которому выравниваются скорости движения различных слоев газа. Выравнивание скоростей соседних слоев газа, если эти скорости различны, происходит потому, что из слоев газа с большей скоростью движения переносится импульс к слоям, движущимся с меньшей скоростью.

Известно, например, что при течении газа вдоль трубы скорости разных слоев распределены так, как показано на рис. 13.1, где стрелки представляют векторы скорости движения газа. Наибольшая скорость наблюдается в средней части трубы, и по мере приближения к стенкам скорость уменьшается, а слой, непосредственно прилегающий к стенкам трубы, покоится. При таком течении происходит перенос импульса от центрального слоя газа, где скорость наибольшая, к слоям, движущимся с меньшей скоростью.

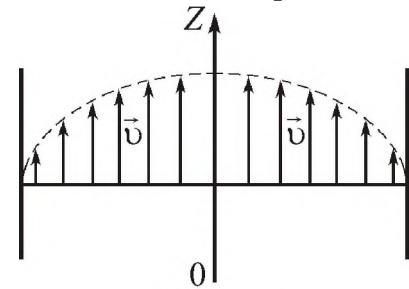


Рис. 13.1

Пусть изменение скорости движения газа происходит только в направлении оси Ox , которая перпендикулярна скорости движения газа, а в направлениях, перпендикулярных к этой оси, скорость движения во всех точках одинакова (рис. 13.2). Это означает, что скорость v является функцией только координаты x . Как показывает опыт, *плотность потока импульса* τ , переносимого за единицу времени через единичную площадку, перпендикулярную оси Ox ,

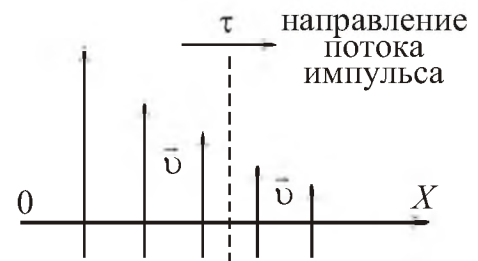


Рис. 13.2

$$\tau = \frac{dp}{dS dt} \quad (13.5)$$

определяется выражением

$$\tau = -\eta \frac{dv}{dx}, \quad (13.6)$$

где dv/dx – *градиент скорости*; η – *коэффициент вязкости* или *коэффициент внутреннего трения газа*; знак «–» означает, что импульс переносится в направлении уменьшения скорости.

При переносе импульса от слоя к слою происходит изменение импульса этих слоев. Это значит, что на каждый из слоев действует сила, равная изменению импульса слоя в единицу времени. Следовательно, вязкость приводит к тому, что любой слой газа, движущийся относительно соседнего, испытывает действие некоторой силы. Эта сила есть не что иное, как сила трения между слоями газа, движущимися с различными скоростями. Поэтому на основании второго закона Ньютона выражение (13.6) можно записать в виде

$$f = \eta \left| \frac{dv}{dx} \right|, \quad (13.7)$$

где f – сила, действующая на единицу площади поверхности, разделяющей два соседних слоя газа.

Соотношение (13.7) называется **законом Ньютона** и справедливо в газообразных и жидких средах.

13.4. Средняя длина свободного пробега молекул газа

Прежде чем перейти к выяснению макроскопической природы явлений переноса, остановимся на характере взаимодействия молекул газа несколько подробнее.

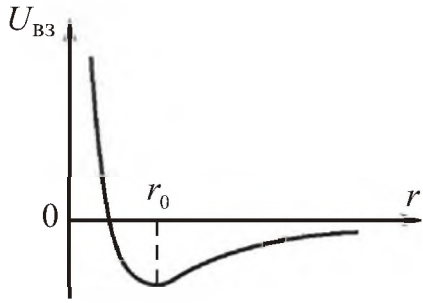


Рис. 13.3

Взаимодействие между молекулами характеризуется их энергией взаимодействия $U_{вз}$. На рис. 13.3 приведена кривая зависимости $U_{вз}$ от расстояния r между центрами молекул. При расстояниях $r > r_0$ между молекулами действует сила притяжения, которая при $r < r_0$ сменяется быстро возрастающей силой отталкивания. Поскольку в течение большей части времени молекулы газа находятся далеко друг от друга, то они движутся практически как свободные.

Сталкиваясь молекулы могут самым различным образом. Строго говоря, при всяком пролете молекул друг мимо друга на не слишком большом расстоянии они как-то изменяют свои скорости. Поэтому само понятие «столкновение» не имеет вполне точного смысла. Для того чтобы сделать это понятие более определенным, будем понимать под столкновениями только те случаи, когда молекулы проходят настолько близко друг от друга, что взаимодействие существенно меняет их скорости как по величине, так и по направлению.

Рассмотрим две сталкивающиеся молекулы, из которых одну будем считать неподвижной. Представим себе, что неподвижная молекула находится в некоторой плоскости, а движущаяся молекула пересекает эту плоскость. Как было сказано, мы говорим о столкновении молекул только в тех случаях, когда они проходят настолько близко друг от друга, что их движение существенно меняется. Это значит, что движущаяся молекула в нашем примере испытает столкновение с неподвижной, только если она пересечет плоскость где-либо в пределах определенной небольшой площадки, описанной вокруг неподвижной молекулы. Эта «прицельная» площадь, в которую должна попасть движущаяся молекула, называется *эффективным сечением столкновений* σ , а расстояние $d_{эфф}$, на которое сближаются молекулы при столкновении, — *эффективным диаметром молекулы*.

Определим в качестве примера эффективное сечение столкновений для молекул газа, рассматриваемых как твердые шарики диаметром d . Наибольшее расстояние между центрами двух шариков, на котором они могут пройти так, чтобы еще коснуться друг друга, равно $d_{эфф} = d$. Поэтому «прицельная» площадь, в которую должна попасть молекула для того, чтобы произошло столкновение, есть круг диаметром d , описанный вокруг центра неподвижной молекулы. Таким образом, эффективное сечение столкновений в этом случае равно

$$\sigma = \pi d^2 = \pi d_{эфф}^2. \quad (13.8)$$

В действительности, конечно, молекулы не являются твердыми шариками и между ними действуют силы притяжения, когда молекулы находятся на больших расстояниях друг от друга. Но, поскольку сила взаимодействия двух молекул очень быстро убывает с увеличением расстояния между ними, то можно считать, что столкновения происходят лишь в том случае, если молекулы «задевают» друг друга. При этом погрешности оказываются не очень существенными и соотношение (13.8) близко к своему экспериментальному значению.

Столкновения молекул газа происходят совершенно беспорядочно. Поэтому и путь, проходимый молекулой между испытываемыми ею двумя последовательными столкновениями, может быть самым разнообразным. Можно, однако, ввести понятие средней величины пробега молекул газа между столкновениями. Это расстояние называется *средней длиной свободного пробега* молекул λ .

Наряду с λ можно рассматривать и *среднее число столкновений* z , испытываемых молекулой в единицу времени. Эти две связанные между собой величины λ и z являются главными характеристиками процесса столкновения молекул.

Среднее число столкновений, испытываемых молекулой газа в единицу времени, можно легко оценить, если считать молекулы твердыми шариками диаметром d . Пусть одна из молекул движется в газе, в котором частицы равномерно распределены по объему. Тогда движущаяся молекула, пройдя за время Δt расстояние, равное $\langle v \rangle \Delta t$ (здесь $\langle v \rangle$ – средняя скорость молекул газа), столкнется со всеми молекулами, которые окажутся на ее пути. Число этих молекул можно найти, полагая движение молекулы прямолинейным. Тогда это будут те молекулы, центры которых расположены в цилиндре длиной $\langle v \rangle \Delta t$ и с площадью основания, равной эффективному сечению столкновений σ . Объем этого цилиндра равен $\sigma \langle v \rangle \Delta t$, а число молекул в нем – $n \sigma \langle v \rangle \Delta t$, где n – концентрация молекул газа. Следовательно, число столкновений, которые испытает движущаяся молекула в единицу времени:

$$z = n \sigma \langle v \rangle. \quad (13.9)$$

Следует учесть, что движется не одна молекула, а все молекулы газа. Это значит, что в выражение для z должна входить не абсолютная (относительно стенок сосуда) скорость молекулы, а ее скорость $v_{\text{отн}}$ относительно тех молекул, с которыми она сталкивается. Приняв во внимание равновероятность различных направлений и величин скоростей молекул, можно показать, что

$$v_{\text{отн}} = \sqrt{2} \langle v \rangle. \quad (13.10)$$

Тогда для среднего числа столкновений молекулы в единицу времени получим

$$z = \sqrt{2} \sigma n \langle v \rangle, \quad (13.11)$$

или с учетом (13.8)

$$z = \sqrt{2} \pi d_{\text{эфф}}^2 n \langle v \rangle. \quad (13.12)$$

Зная число столкновений, испытываемых одной молекулой в единицу времени, легко вычислить и ее длину свободного пробега λ .

За время Δt молекула проходит некоторый зигзагообразный путь, равный $\langle v \rangle \Delta t$. Изломов на этом пути столько, сколько произошло столкновений. Средняя длина свободного пробега равна, очевидно, отношению длины пути $\langle v \rangle \Delta t$ к числу испытанных на этом пути столкновений:

$$\lambda = \frac{\langle v \rangle \Delta t}{z \Delta t},$$

или

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d_{\text{эфф}}^2 n}. \quad (13.13)$$

Так, для воздуха (полагая диаметр молекулы $d = 2 \cdot 10^{-10}$ м) при нормальных условиях ($p = 10^5$ Па, $T = 273$ К) длина свободного пробега молекул $\lambda \sim 10^{-7}$ м, что на два порядка превышает диаметр молекул, а число столкновений составляет порядка миллиарда в секунду.

13.5. Явления переноса с микроскопической точки зрения

Используя понятие длины свободного пробега молекул, можно определить порядок величины коэффициентов теплопроводности, диффузии и внутреннего трения в газах, а также выяснить характер их зависимости от параметров состояния газа.

1. Коэффициент теплопроводности

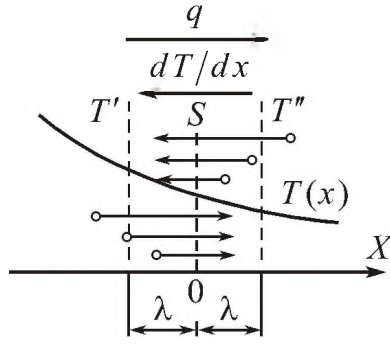


Рис. 13.4

Рассмотрим в сосуде с газом воображаемую плоскую поверхность S , перпендикулярную оси OX (рис. 13.4), вдоль которой каким-то способом поддерживается градиент температуры. Вследствие теплового движения молекулы будут переходить через поверхность S как слева направо, так и справа налево. Будем считать, что все молекулы движутся со средней скоростью $\langle v \rangle$ в трех взаимно перпендикулярных направлениях. Тогда из всех молекул треть движется вдоль оси OX и из них половина движется в

положительном направлении оси OX , в то время как другая половина движется в противоположном направлении.

За время Δt через поверхность S в одном направлении переместится число молекул, равное $\frac{1}{6} n S \langle v \rangle \Delta t$, где n – концентрация молекул. Следовательно, число молекул N , пересекающих в единицу времени единичную площадку поверхности S в одном направлении, равно

$$N = \frac{1}{6} n \langle v \rangle. \quad (13.14)$$

Вследствие разности температур по обе стороны от поверхности S возникнет некоторый тепловой поток вдоль оси OX . Будем полагать, что, кроме переноса теплоты, никаких других процессов в газе не происходит. Поэтому число молекул, пересекающих поверхность S в каждом из направлений, будет одинаковым.

Предположим, что каждая молекула имеет энергию

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{2} k T,$$

соответствующую температуре в том месте, где произошло ее столкновение с другой молекулой. Поскольку в среднем столкновения происходят на расстояниях, равных длине свободного пробега λ , то молекулам, движущимся в положительном направлении оси OX , следует приписывать среднюю энергию

$$\langle \varepsilon' \rangle = \frac{1}{2} k T'$$

(где T' – температура на расстоянии λ слева от поверхности S , то есть температура в плоскости $(x - \lambda)$), а молекулам, движущимся противоположно направлению оси OX , – среднюю энергию

$$\langle \varepsilon'' \rangle = \frac{1}{2} k T'',$$

соответствующую температуре T'' в плоскости $(x + \lambda)$.

Таким образом, тепловой поток, пересекающий в единицу времени единичную площадку (то есть плотность теплового потока)

$$q = N (\langle \varepsilon' \rangle - \langle \varepsilon'' \rangle) = \frac{1}{12} n \langle v \rangle i k (T' - T'').$$

Вследствие малости λ разность температур $(T' - T'')$ можно представить в виде

$$T' - T'' = -2\lambda \frac{dT}{dx}.$$

Следовательно,

$$q = -\frac{1}{6} n \langle v \rangle i k \lambda \frac{dT}{dx}. \quad (13.15)$$

Учитывая, что молярная теплоемкость идеального газа при постоянном объеме

$$C_V = \frac{i}{2} R = \frac{i}{2} k N_A,$$

представим (13.15) в виде

$$q = -\frac{1}{3} n \lambda \langle v \rangle \frac{C_V}{N_A} \frac{dT}{dx}.$$

Поскольку $C_V = \mu c_V$ (где μ – молярная масса газа; c_V – его удельная теплоемкость при постоянном объеме), $m_0 = \mu/N_A$ – масса одной молекулы, $\rho = m_0 n$ – плотность газа, окончательно находим:

$$q = -\frac{1}{3} \rho \lambda \langle v \rangle c_V \frac{dT}{dx}. \quad (13.16)$$

Сравнивая (13.16) с (13.2), получим

$$\kappa = \frac{1}{3} \rho \lambda \langle v \rangle c_V. \quad (13.17)$$

2. Коэффициент диффузии

Пусть в сосуде с газом вдоль оси OX каким-либо способом поддерживается постоянная разность концентраций (рис. 13.5). Вследствие этого через поверхность S , перпендикулярную оси OX , возникнет некоторый диффузионный поток, плотность которого равна разности между числом молекул N_1 , пересекающих в единицу времени единичную площадку поверхности S в положительном направлении оси OX (вправо), и числом молекул N_2 , пересекающих ту же площадку за такое же время в противоположном направлении оси OX (влево):

$$j = N_1 - N_2.$$

Будем считать, что все молекулы движутся со средней скоростью $\langle v \rangle$. Тогда число молекул N_1 , пересекающих в единицу времени единичную площадку поверхности S слева направо, и число молекул N_2 , пересекающих ту же площадку в противоположном направлении, равно (см. (13.14)):

$$N_1 = \frac{1}{6} n' \langle v \rangle; \quad N_2 = \frac{1}{6} n'' \langle v \rangle,$$

где n' , n'' – концентрации молекул с одной и другой стороны от площадки.

Через поверхность S перемещаются молекулы, претерпевшие последнее соударение на различных расстояниях от нее. Однако в среднем последнее столкновение от поверхности S происходит на расстоянии, равном длине свободного пробега λ . Поэтому n' и n'' – это те концентрации молекул, которые были на расстоянии λ от поверхности S , по обе стороны от нее. Следовательно, плотность диффузионного потока

$$j = N_1 - N_2 = \frac{1}{6} (n' - n'') \langle v \rangle,$$

где $(n' - n'')$ – разность концентраций между точками, отделенными друг от друга расстоянием в 2λ . Вследствие малости λ

$$n' - n'' = -2\lambda \frac{dn}{dx}.$$

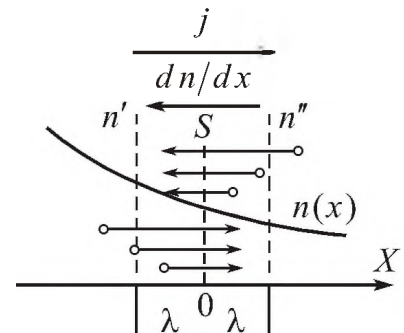


Рис. 13.5

Таким образом, для плотности диффузионного потока получаем

$$j = \frac{1}{3} \lambda \langle v \rangle \frac{dn}{dx}. \quad (13.18)$$

Сравнивая (13.18) с законом Фика (13.4), находим интересующее нас выражение для коэффициента диффузии:

$$D = \frac{1}{3} \lambda \langle v \rangle. \quad (13.19)$$

3. Коэффициент внутреннего трения газа (вязкость)

В потоке газа молекулы одновременно участвуют в двух движениях: хаотическом тепловом, средняя скорость которого равна $\langle v \rangle$, и упорядоченном движении со скоростью потока \bar{v} , причем скорость потока намного меньше $\langle v \rangle$ (даже при сильном урагане скорость ветра $35 \div 40$ м/с на порядок меньше скорости $\langle v \rangle$, которая примерно равна 500 м/с).

В неподвижном газе средний импульс молекул равен нулю, а в потоке каждая молекула обладает средним импульсом $m_0 v$. При рассмотрении внутреннего трения именно этот импульс и важен.

Предположим, что имеются два соприкасающихся слоя газа, движущихся параллельно друг другу с различными скоростями. Вследствие теплового движения будет происходить непрерывный переход молекул из одного слоя в другой. Попав в другой слой, молекула претерпевает столкновения с молекулами этого слоя, в результате чего она либо отдаст часть своего импульса (если ее импульс больше импульса молекул данного слоя), либо увеличит свой импульс (если ее импульс меньше импульса молекул слоя).

В итоге импульс слоя, движущегося быстрее, уменьшится, а импульс более медленного слоя увеличится.

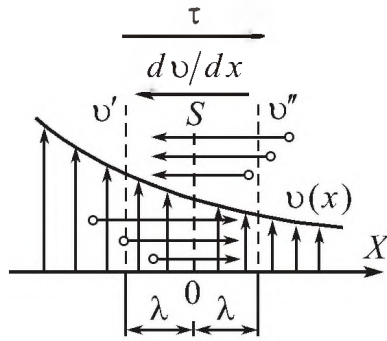


Рис. 13.6

Рассмотрим плоскую поверхность S , лежащую на границе раздела слоев (рис. 13.6). Поскольку движение слоев вдоль поверхности S не оказывает влияния на скорость молекул в направлении, перпендикулярном слоям, то число молекул N , пересекающих в единицу времени единичную площадку в одном направлении, равно (см. (13.14))

$$N = \frac{1}{6} n \langle v \rangle.$$

В результате через поверхность S возникнет поток импульса в направлении от более быстрого слоя к более медленному, плотность которого

$$\tau = N (m_0 v' - m_0 v'') = \frac{1}{6} n \langle v \rangle m_0 (v' - v''),$$

где v' , v'' – скорости слоев с одной и другой стороны от поверхности S , расположенных по обе стороны от нее на расстояниях, равных длине свободного пробега λ .

Вследствие малости λ разность $(v' - v'')$ можно представить в виде

$$v' - v'' = -2 \lambda \frac{dv}{dx}.$$

Следовательно,

$$\tau = -\frac{1}{3} n \lambda \langle v \rangle m_0 \frac{dv}{dx} = -\frac{1}{3} \rho \lambda \langle v \rangle \frac{dv}{dx}, \quad (13.20)$$

где учтено, что произведение $n m_0$ равно плотности газа ρ .

Сравнивая (13.20) с (13.6), получим выражение для коэффициента вязкости:

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \lambda \langle v \rangle. \quad (13.21)$$

С учетом выражения (13.19) коэффициенты теплопроводности (13.17) и вязкости (3.21) можно представить в виде

$$\kappa = \rho D c_V; \quad \eta = \rho D. \quad (13.22)$$

Краткие выводы

1. *Теплопроводностью* называется процесс передачи теплоты от более нагретого слоя вещества к менее нагретому, который сопровождается переносом энергии из той части, где она больше, туда, где она меньше.

2. *Диффузией* называется процесс выравнивания концентраций вещества, который сопровождается переносом массы вещества из области с большей концентрацией в область с меньшей концентрацией.

3. *Вязкостью* называется возникновение сил внутреннего трения на границе соседних слоев вещества, движущихся с разными скоростями, сопровождающееся выравниванием скоростей.

4. *Среднее число столкновений*, испытываемых молекулой в единицу времени,

$$z = \sqrt{2} \pi d_{\text{эфф}}^2 n \langle v \rangle.$$

5. *Средняя длина свободного пробега* молекул

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d_{\text{эфф}}^2 n}.$$

6. **Закон Фурье** определяет количество теплоты, проходящей за единицу времени через единичную площадку, перпендикулярную направлению теплового потока:

$$q = \frac{\delta Q}{dS dt} = -\kappa \frac{dT}{dx},$$

где *коэффициент теплопроводности*

$$\kappa = \frac{1}{3} \rho \lambda \langle v \rangle c_V.$$

7. **Закон Фика** определяет количество молекул вещества, переносимое за единицу времени через единичную площадку, перпендикулярную направлению диффузионного потока:

$$j = \frac{dN}{dS dt} = -D \frac{dn}{dx},$$

где *коэффициент диффузии*

$$D = \frac{1}{3} \lambda \langle v \rangle.$$

8. **Закон Ньютона** определяет импульс, переносимый за единицу времени через единичную площадку на границе раздела слоев (или силу, действующую на единицу площади поверхности, разделяющей два соседних слоя газа):

$$\tau = \frac{dp}{dS dt} = -\eta \frac{dv}{dx}; \quad f = \eta \left| \frac{dv}{dx} \right|,$$

где *коэффициент внутреннего трения (коэффициент вязкости)*

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

Вопросы для самоконтроля и повторения

1. Что такое теплопроводность? диффузия? вязкость?
2. От чего зависит число столкновений, испытываемых молекулой газа?
3. От чего зависит средняя длина свободного пробега молекул газа?
4. Что выражает закон Фурье? закон Фика? закон Ньютона?
5. Как зависят коэффициенты переноса от температуры газа?
6. Как зависят коэффициенты переноса от давления при неизменной температуре газа?

Задачи

1. Азот находится в сосуде объемом $V = 1$ л при давлении $p = 10^5$ Па и температуре $T = 273$ К. Эффективный диаметр молекулы азота $d_{\text{эфф}} = 3,7 \cdot 10^{-10}$ м, молярная масса $\mu = 28 \cdot 10^{-3}$ кг/моль. Определите:

- 1) среднюю длину свободного пробега молекул азота;
- 2) среднее время между столкновениями молекул;
- 3) число столкновений, происходящих за время $\Delta t = 1$ с между всеми молекулами газа.

Решение

Средняя длина свободного пробега молекул идеального газа равна

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d_{\text{эфф}}^2 n},$$

где концентрация газа может быть выражена из уравнения состояния

$$p = n k T.$$

Следовательно,

$$\lambda = \frac{k T}{\sqrt{2} \pi d_{\text{эфф}}^2 p} \approx 6,2 \cdot 10^{-8} \text{ м.}$$

Проходя от одного столкновения к следующему путь λ со средней скоростью

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8 R T}{\pi \mu}},$$

молекулы газа в среднем движутся без столкновений время

$$\tau = \frac{\lambda}{\langle v \rangle} = \frac{k T}{\sqrt{2} \pi d_{\text{эфф}}^2 p} \sqrt{\frac{\pi \mu}{8 R T}} = \frac{1}{4 d_{\text{эфф}}^2 p} \sqrt{\frac{\mu k T}{\pi N_A}} \approx 1,36 \cdot 10^{-10} \text{ с.}$$

Следовательно, за время Δt каждая молекула испытывает $z = \Delta t / \tau$ столкновений. Полагая, что в каждом столкновении участвуют только две молекулы, число столкновений, происходящих за время Δt между всеми молекулами газа,

$$Z = \frac{N}{2} z = \frac{N}{2} \frac{\Delta t}{\tau} = \frac{n V}{2} \frac{\Delta t}{\tau} = \frac{n V}{2} \frac{\langle v \rangle \Delta t}{\lambda} = 2 V \left(\frac{p}{k T} d_{\text{эфф}} \right)^2 \sqrt{\frac{\pi R T}{\mu}} \Delta t \approx 10^{32},$$

где $N = n V$ – число молекул в сосуде.

Ответ: 1) $\lambda = \frac{k T}{\sqrt{2} \pi d_{\text{эфф}}^2 p} \approx 6,2 \cdot 10^{-8}$ м; 2) $\tau = \frac{1}{4 d_{\text{эфф}}^2 p} \sqrt{\frac{\mu k T}{\pi N_A}} \approx 1,36 \cdot 10^{-10}$ с;

$$3) Z = 2 V \left(\frac{p}{k T} d_{\text{эфф}} \right)^2 \sqrt{\frac{\pi R T}{\mu}} \Delta t \approx 10^{32}.$$

2. Определите, какая часть молекул идеального газа пролетает без столкновений расстояния, превышающие среднюю длину свободного пробега λ .

Решение

Пусть на момент времени $t = 0$ число молекул газа, которые еще не испытали столкновений, равно N_0 .

Пусть $N(t)$ – число молекул, не испытавших столкновений к моменту времени t . Тогда число молекул $N(t + dt)$, не испытавших столкновений к моменту времени $(t + dt)$, меньше $N(t)$ на число молекул, испытавших столкновения за время dt . Очевидно, что число молекул, испытавших столкновения за время dt , прямо пропорционально интервалу времени dt и числу молекул $N(t)$, еще не испытавших столкновений к моменту времени t , и обратно пропорционально среднему времени между столкновениями τ . Следовательно,

$$N(t + dt) = N(t) - N(t) \frac{dt}{\tau}; \quad dN(t) = -N(t) \frac{dt}{\tau},$$

где $dN(t)$ – число молекул, не испытавших столкновений за время dt .

Интегрируя полученное соотношение, находим:

$$\frac{dN(t)}{N(t)} = -\frac{dt}{\tau}; \quad \ln N(t) = -\frac{t}{\tau} + C.$$

Поскольку в момент времени $t = 0$ ни одна молекула из N_0 не испытала столкновений, то постоянная интегрирования

$$C = \ln N_0.$$

Следовательно,

$$\ln N(t) = -\frac{t}{\tau} + \ln N_0; \quad \frac{N(t)}{N_0} = e^{-t/\tau}; \quad N(t) = N_0 e^{-t/\tau}.$$

Представив среднее время между столкновениями в виде (см. решение задачи № 1)

$$\tau = \frac{\lambda}{\langle v \rangle},$$

получим:

$$N(t) = N_0 e^{-\langle v \rangle t / \lambda} = N_0 e^{-S/\lambda},$$

где $S = \langle v \rangle t$ – путь, пройденный молекулой за время t .

Следовательно, из N_0 молекул газа пролетят без столкновений расстояния S , превышающие среднюю длину свободного пробега λ ,

$$N = N_0 e^{-\lambda/\lambda} = N_0 e^{-1}$$

молекул, что от N_0 составляет

$$\eta = \frac{N(S > \lambda)}{N_0} = e^{-\lambda/\lambda} = e^{-1} \approx 0,37 = 37\%.$$

Ответ: $\eta = e^{-1} \approx 0,37 = 37\%$.

3. Один конец стержня, заключенного в теплоизолирующую оболочку, поддерживается при температуре T_1 , а другой конец – при температуре T_2 . Сам стержень состоит из двух частей, длины которых равны соответственно l_1 и l_2 , а коэффициенты теплопроводности κ_1 и κ_2 . Определите температуру поверхности соприкосновения этих частей стержня.

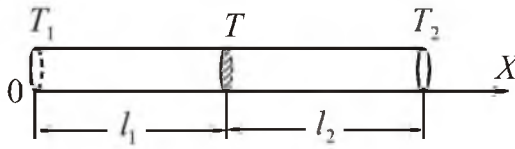


Рис. к задаче №3

Решение

Поскольку боковая поверхность стержня теплоизолирована, теплота будет переноситься только вдоль оси OX , направленной по оси стержня.

Будем полагать, что температура изменяется только вдоль стержня, то есть в любом сечении стержня температура в каждой точке этого сечения одинакова.

Предположим, что температуры изменяются от концов стержня до поверхности соприкосновения его частей по линейным законам. Пусть $T_1 > T_2$. Тогда градиенты температуры в соответствующих частях стержня

$$\frac{\Delta T_1}{\Delta x_1} = \frac{T_1 - T}{l_1}; \quad \frac{\Delta T_2}{\Delta x_2} = \frac{T - T_2}{l_2},$$

где T – температура поверхности соприкосновения частей стержня.

Величина теплового потока, проходящего за единицу времени через единичную площадку, перпендикулярную оси OX , по закону Фурье равна

$$q = \kappa \frac{dT}{dx} = \kappa \frac{\Delta T}{\Delta x}.$$

В установившемся состоянии количества теплоты, проходящей за одинаковое время Δt через поверхность S соприкосновения частей, что в одну, что в другую сторону будут одинаковы:

$$Q_1 = q_1 \Delta t S = \kappa_1 \frac{\Delta T_1}{l_1} \Delta t S; \quad Q_2 = q_2 \Delta t S = \kappa_2 \frac{\Delta T_2}{l_2} \Delta t S; \quad Q_1 = Q_2.$$

Следовательно,

$$\kappa_1 \frac{T_1 - T}{l_1} \Delta t S = \kappa_2 \frac{T - T_2}{l_2} \Delta t S; \quad T = \frac{\kappa_1 l_2 T_1 + \kappa_2 l_1 T_2}{\kappa_2 l_1 + \kappa_1 l_2}.$$

Ответ: $T = \frac{\kappa_1 l_2 T_1 + \kappa_2 l_1 T_2}{\kappa_2 l_1 + \kappa_1 l_2}.$

4. Пространство между двумя параллельными пластинами заполнено гелием. Пластины поддерживаются при постоянных температурах $T_1 = 290$ К и $T_2 = 330$ К, расстояние между пластинами $l = 5$ см. Определите плотность теплового потока между пластинами. Молярная масса гелия $\mu = 4 \cdot 10^{-3}$ кг/моль, эффективный диаметр молекулы $d_{\text{эфф}} = 2 \cdot 10^{-10}$ м.

Решение

Будем полагать, что температура газа изменяется только в направлении оси OX , перпендикулярной пластинам, и только в этом направлении происходит перенос теплоты.

Величина теплового потока, проходящего за единицу времени через единичную площадку, перпендикулярную оси OX , по закону Фурье равна

$$q = \kappa \frac{dT}{dx}.$$

Используя выражения для средней длины свободного пробега и средней скорости молекул идеального газа

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d_{\text{эфф}}^2 n}; \quad \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}},$$

представим коэффициент теплопроводности

$$\kappa = \frac{1}{3} \rho \lambda \langle v \rangle c_V$$

с учетом уравнения состояния и уравнения Менделеева – Клапейрона

$$p = n k T; \quad p = \frac{\rho}{\mu} R T$$

в виде

$$\kappa = \frac{1}{3} \frac{C_V}{R} \frac{k}{\sqrt{2} \pi d_{эфф}^2} \sqrt{\frac{8 R T}{\pi \mu}},$$

где $C_V = \mu c_V$ – молярная теплоемкость при постоянном объеме.

Следовательно, плотность теплового потока

$$q = \frac{1}{3} \frac{C_V}{R} \frac{k}{\sqrt{2} \pi d_{эфф}^2} \sqrt{\frac{8 R T}{\pi \mu}} \frac{dT}{dx} = \frac{4}{9} C_V \frac{k}{\pi d_{эфф}^2 \sqrt{\pi \mu R}} \frac{dT^{3/2}}{dx}.$$

В установившемся состоянии количество теплоты

$$Q = q \Delta t S = \frac{4}{9} C_V \frac{k}{\pi d_{эфф}^2 \sqrt{\pi \mu R}} \frac{dT^{3/2}}{dx} \Delta t S,$$

проходящей за одинаковое время Δt через произвольную плоскую поверхность S , параллельную пластинам, будет оставаться неизменным. Следовательно,

$$dT^{3/2} = \frac{9}{4} \frac{Q}{C_V \Delta t S} \frac{\pi d_{эфф}^2 \sqrt{\pi \mu R}}{k} dx. \quad (1)$$

Интегрируя (1), получим

$$T^{3/2} = \frac{9}{4} \frac{Q}{C_V \Delta t S} \frac{\pi d_{эфф}^2 \sqrt{\pi \mu R}}{k} x + C.$$

Используя условия на границах (при $x = 0$ температура $T = T_1$, а при $x = l$ температура $T = T_2$), найдем постоянную интегрирования C и величину плотности теплового потока q :

$$T_1^{3/2} = C; \quad T_2^{3/2} = \frac{9}{4} \frac{Q}{C_V \Delta t S} \frac{\pi d_{эфф}^2 \sqrt{\pi \mu R}}{k} l + T_1^{3/2};$$

$$q = \frac{Q}{\Delta t S} = \frac{4}{9} C_V \frac{k}{\pi d_{эфф}^2 \sqrt{\pi \mu R}} \frac{T_2^{3/2} - T_1^{3/2}}{l} = \frac{2}{3} \frac{k R^{3/2} (T_2^{3/2} - T_1^{3/2})}{\pi^{3/2} l d_{эфф}^2 \sqrt{\mu}} \approx 4 \text{ Вт/м}^2,$$

где учтено, что молярная теплоемкость гелия при постоянном объеме $C_V = \frac{3}{2} R$.

Ответ: $q = \frac{2}{3} \frac{k R^{3/2} (T_2^{3/2} - T_1^{3/2})}{\pi^{3/2} l d_{эфф}^2 \sqrt{\mu}} \approx 4 \text{ Вт/м}^2.$

5. Пространство между двумя параллельными пластинами заполнено веществом, коэффициент теплопроводности которого зависит от температуры по закону $\kappa = \alpha \sqrt{T}$, где α – положительная постоянная. Пластины поддерживаются при постоянных температурах T_1 и T_2 , расстояние между пластинами l . Определите закон изменения температуры в направлении от одной пластины к другой.

Решение

Будем полагать, что температура вещества изменяется только в направлении оси OX , перпендикулярной пластинам, и только в этом направлении происходит перенос теплоты.

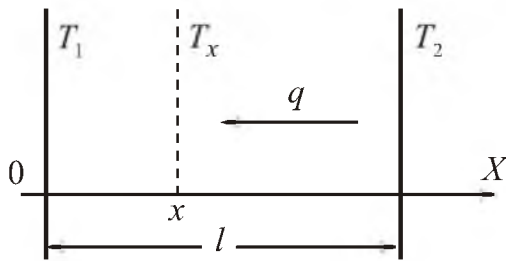


Рис. к задаче №5

Величина теплового потока, проходящего за единицу времени через единичную площадку, перпендикулярную оси OX , по закону Фурье равна

$$q = \kappa \frac{dT}{dx}.$$

Поскольку по условию задачи коэффициент теплопроводности зависит от температуры по закону $\kappa = \alpha \sqrt{T}$, то

$$q = \alpha \sqrt{T} \frac{dT}{dx} = \alpha \frac{2}{3} \frac{dT^{3/2}}{dx}.$$

Рассмотрим воображаемую плоскую поверхность S , параллельную пластинам, расположенную на расстоянии x от первой пластины. Пусть температура вещества вдоль этой поверхности равна T_x . Пусть $T_1 < T_2$. Тогда тепловой поток будет направлен от второй пластины к первой.

В установившемся состоянии количество теплоты

$$Q = q \Delta t S = \alpha \frac{2}{3} \frac{dT^{3/2}}{dx} \Delta t S,$$

проходящее за одинаковое время Δt через поверхность S , будет оставаться неизменным. Следовательно,

$$dT^{3/2} = \frac{3}{2\alpha} \frac{Q}{\Delta t S} dx. \quad (1)$$

Интегрируя (1), получим

$$T^{3/2} = \frac{3}{2\alpha} \frac{Q}{\Delta t S} x + C.$$

Используя условия на границах (при $x = 0$ температура $T = T_1$, а при $x = l$ температура $T = T_2$), найдем постоянную интегрирования C и количество теплоты Q , проходящей за время Δt через поверхность S , расположенную на расстоянии x от первой пластины:

$$T_1^{3/2} = C; \quad T_2^{3/2} = \frac{3}{2\alpha} \frac{Q}{\Delta t S} l + T_1^{3/2}; \quad Q = \frac{2}{3} \alpha \frac{T_2^{3/2} - T_1^{3/2}}{l} \Delta t S.$$

Следовательно, температура T_x на расстоянии x от первой пластины

$$T_x^{3/2} = \frac{3}{2\alpha} \frac{2}{3} \alpha \frac{T_2^{3/2} - T_1^{3/2}}{l} x + T_1^{3/2} = T_1^{3/2} - \frac{T_1^{3/2} - T_2^{3/2}}{l} x; \quad T_x = \left\{ T_1^{3/2} - \frac{T_1^{3/2} - T_2^{3/2}}{l} x \right\}^{2/3}.$$

Ответ: $T_x = \left\{ T_1^{3/2} - \frac{T_1^{3/2} - T_2^{3/2}}{l} x \right\}^{2/3}.$

6. Пространство между двумя коаксиальными цилиндрами радиусами R_1 и $R_2 > R_1$ заполнено теплопроводящим веществом. Цилиндры поддерживаются при постоянных температурах T_1 и T_2 . Определите закон изменения температуры в пространстве между цилиндрами.

Решение

Будем полагать, что температура вещества в любом сечении, перпендикулярном оси цилиндров, меняется только в радиальном направлении, и перенос теплоты происходит только в радиальных направлениях.

Пусть $T_1 < T_2$. Тогда тепловой поток будет направлен от внешнего цилиндра к внутреннему.

Рассмотрим воображаемую цилиндрическую поверхность радиусом r , коаксиальную с цилиндрами.

В установившемся состоянии количество теплоты, проходящей через выбранную поверхность площадью $S = 2 \pi r h$ (где h – высота цилиндра) за время Δt

$$Q = q S \Delta t$$

(где

$$q = \kappa \frac{dT}{dr}$$

– плотность теплового потока), будет оставаться неизменным. Следовательно,

$$Q = \kappa \frac{dT}{dr} 2 \pi r h \Delta t.$$

Отсюда получим:

$$dT = \frac{Q}{2 \pi \kappa h \Delta t} \frac{dr}{r}; \quad T = \frac{Q}{2 \pi \kappa h \Delta t} \ln r + C.$$

Используя условия на границах (при $r = R_1$ температура $T = T_1$, а при $r = R_2$ температура $T = T_2$), найдем количество теплоты Q , проходящей через выбранную поверхность S , и постоянную интегрирования C :

$$T_1 = \frac{Q}{2 \pi \kappa h \Delta t} \ln R_1 + C; \quad T_2 = \frac{Q}{2 \pi \kappa h \Delta t} \ln R_2 + C; \quad T_2 - T_1 = \frac{Q}{2 \pi \kappa h \Delta t} (\ln R_2 - \ln R_1);$$

$$Q = \frac{2 \pi \kappa h \Delta t (T_2 - T_1)}{\ln R_2 - \ln R_1}; \quad C = T_1 - \frac{T_2 - T_1}{\ln R_2 - \ln R_1} \ln R_1.$$

Следовательно, температура между цилиндрами на расстоянии r от оси

$$T_r = \frac{T_2 - T_1}{\ln R_2 - \ln R_1} \ln r + T_1 - \frac{T_2 - T_1}{\ln R_2 - \ln R_1} \ln R_1 = T_1 + \frac{T_2 - T_1}{\ln (R_2/R_1)} \ln \frac{r}{R_1}.$$

Ответ: $T_r = T_1 + \frac{T_2 - T_1}{\ln (R_2/R_1)} \ln \frac{r}{R_1}.$

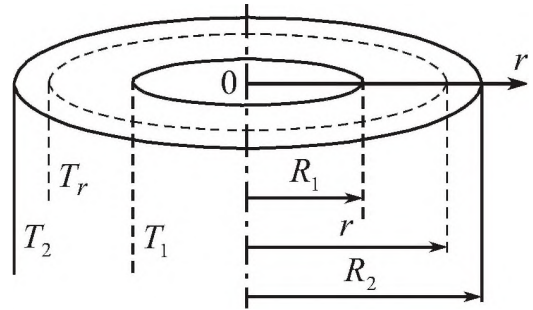


Рис. к задаче №6

7. Определите массу кислорода, прошедшего вследствие диффузии через площадку $\Delta S = 10 \text{ см}^2$ за $\Delta t = 5 \text{ с}$, если градиент плотности в направлении, перпендикулярном площадке, $d\rho/dx = 1,5 \text{ кг/м}^4$. Температура кислорода $T = 293 \text{ К}$, давление $p = 0,5 \cdot 10^5 \text{ Па}$, эффективный диаметр молекулы кислорода $d_{\text{эфф}} = 3,6 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, молярная масса $\mu = 32 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$.

Решение

Поскольку в направлении оси Ox , перпендикулярной рассматриваемой площадке, плотность газа изменяется, то концентрация газа

$$n = \frac{N}{V} = \frac{m N_A}{\mu V} = \frac{\rho N_A}{\mu}$$

также меняется, причем градиент концентрации

$$\frac{dn}{dx} = \frac{N_A}{\mu} \frac{d\rho}{dx}.$$

Следовательно, из области с большей концентрацией молекул в область с меньшей концентрацией возникнет диффузионный поток вещества. На основании закона Фика количество молекул, пересекающих за единицу времени единичную площадку, перпендикулярную направлению движения вещества, равно

$$j = D \frac{dn}{dx}.$$

Коэффициент диффузии

$$D = \frac{1}{3} \lambda \langle v \rangle$$

с учетом выражений для длины свободного пробега, средней скорости молекул и уравнения состояния идеального газа

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d_{эфф}^2 n}; \quad \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}; \quad p = n kT$$

можно представить в виде

$$D = \frac{1}{3} \frac{kT}{\sqrt{2} \pi d_{эфф}^2 p} \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} = \frac{2}{3} \frac{kT}{\pi d_{эфф}^2 p} \sqrt{\frac{RT}{\pi \mu}}.$$

Следовательно,

$$j = \frac{2}{3} \frac{kT}{\pi d_{эфф}^2 p} \sqrt{\frac{RT}{\pi \mu}} \frac{dn}{dx} = \frac{2}{3} \frac{kT}{\pi d_{эфф}^2 p} \sqrt{\frac{RT}{\pi \mu}} \frac{N_A}{\mu} \frac{d\rho}{dx}.$$

Поскольку масса молекулы кислорода $m_0 = \mu/N_A$, то вследствие диффузии за время Δt через площадку ΔS пройдет масса кислорода

$$m = j \Delta S \Delta t m_0 = \frac{2}{3} \frac{kT}{\pi d_{эфф}^2 p} \sqrt{\frac{RT}{\pi \mu}} \frac{d\rho}{dx} \Delta S \Delta t \approx 1,5 \cdot 10^{-7} \text{ кг.}$$

Ответ: $m = \frac{2}{3} \frac{kT}{\pi d_{эфф}^2 p} \sqrt{\frac{RT}{\pi \mu}} \frac{d\rho}{dx} \Delta S \Delta t \approx 1,5 \cdot 10^{-7} \text{ кг.}$

8. Крылом летящего самолета вследствие вязкости увлекается слой воздуха толщиной $h = 2$ см. Касательная сила, действующая на каждый квадратный метр поверхности крыла, равна $F = 50$ мН. Определите скорость самолета. Температура воздуха $T = 280$ К, эффективный диаметр молекулы воздуха $d_{эфф} = 3 \cdot 10^{-10}$ м, молярная масса $\mu = 29 \cdot 10^{-3}$ кг/моль.

Решение

Поскольку толщина увлекаемого слоя воздуха равна h , то будем полагать, что скорость воздуха на этом расстоянии от крыла равна нулю.

По закону Ньютона со стороны воздуха на единицу площади поверхности крыла будет действовать сила внутреннего трения

$$f = \eta \left| \frac{dv}{dx} \right|.$$

Полагая, что скорость воздуха изменяется в направлении от крыла до неподвижного слоя по линейному закону, градиент скорости в направлении оси OX , перпендикулярной плоскости крыла, представим в виде

$$\frac{dv}{dx} = \frac{v - 0}{h}.$$

Следовательно, сила, действующая на площадь $\Delta S = 1 \text{ м}^2$,

$$F = f \Delta S = \eta \frac{d\upsilon}{dx} \Delta S = \eta \frac{\upsilon}{h} \Delta S.$$

Коэффициент вязкости

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \lambda \langle \upsilon \rangle,$$

где средняя длина свободного пробега молекул и средняя скорость

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d_{\text{эфф}}^2 n}; \quad \langle \upsilon \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}.$$

Используя уравнение состояния идеального газа и уравнение Менделеева – Клапейрона

$$p = n k T; \quad p = \frac{\rho}{\mu} R T,$$

получим:

$$\eta = \frac{1}{3} \frac{\mu p}{R T} \frac{k T}{\sqrt{2} \pi d_{\text{эфф}}^2 p} \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} = \frac{2k}{3 \pi d_{\text{эфф}}^2} \sqrt{\frac{\mu T}{\pi R}}; \quad F = \frac{2k}{3 \pi d_{\text{эфф}}^2} \sqrt{\frac{\mu T}{\pi R}} \frac{\upsilon}{h} \Delta S.$$

Отсюда находим

$$\upsilon = \frac{3 \pi d_{\text{эфф}}^2 h F}{2 k \Delta S} \sqrt{\frac{\pi R}{\mu T}} \approx 55,3 \text{ м/с.}$$

Ответ: $\upsilon = \frac{3 \pi d_{\text{эфф}}^2 h F}{2 k \Delta S} \sqrt{\frac{\pi R}{\mu T}} \approx 55,3 \text{ м/с.}$

9. Два одинаковых параллельных диска, оси которых совпадают, расположены на расстоянии h друг от друга. Радиус каждого диска R , причем $R \gg h$. Один диск вращают с небольшой угловой скоростью ω , другой диск неподвижен. Определите момент сил внутреннего трения, действующий на неподвижный диск, если коэффициент вязкости газа между дисками равен η .

Решение

При вращении диска за счет вязкости будет вовлекаться во вращение газ, заполняющий пространство между дисками, который, в свою очередь, будет действовать на неподвижный диск.

Мысленно разобьем неподвижный диск на бесконечно тонкие кольца. Рассмотрим кольцо с внутренним радиусом r и наружным радиусом $(r + dr)$. Разобьем это кольцо на бесконечно малые элементы площадью $dS = r d\varphi dr$.

За счет вязкости газа при вращении движущегося диска с угловой скоростью ω на выбранный элемент dS будет действовать момент силы внутреннего трения, величина которого

$$dM(\vec{F}_{\text{тр}}) = r f dS,$$

где, по закону Ньютона, сила, действующая на единицу площади,

$$f = \eta \left| \frac{d\upsilon}{dx} \right|.$$

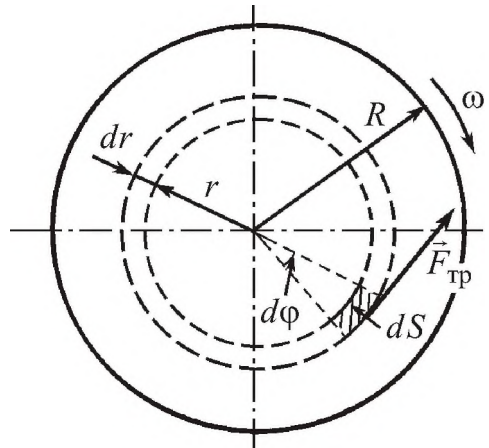


Рис. к задаче №9

Полагая, что скорость газа изменяется в направлении от движущегося диска к неподвижному по линейному закону, градиент скорости представим в виде

$$\frac{dv}{dx} = \frac{v - 0}{h},$$

где $v = \omega r$ – линейная скорость газа на расстоянии r от оси дисков.

Следовательно,

$$dM(\vec{F}_{\text{тр}}) = r \eta \frac{dv}{dx} dS = r \eta \frac{v}{h} dS = r \eta \frac{\omega r}{h} r d\varphi dr = \frac{\eta \omega}{h} r^3 d\varphi dr.$$

Интегрируя последнее выражение по углу φ от нуля до 2π , а по r – от нуля до R

$$M(\vec{F}_{\text{тр}}) = \frac{\eta \omega}{h} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^R r^3 dr,$$

получим

$$M(\vec{F}_{\text{тр}}) = \frac{\eta \omega}{h} 2\pi \frac{R^4}{4} = \frac{\eta \pi \omega}{2h} R^4.$$

Ответ: $M(\vec{F}_{\text{тр}}) = \frac{\eta \pi \omega}{2h} R^4.$

10. Газ заполняет пространство между двумя коаксиальными цилиндрами радиусами R_1 и $R_2 > R_1$. Внутренний цилиндр неподвижен, а внешний вращается с небольшой угловой скоростью Ω . Определите момент сил внутреннего трения, действующий на единицу длины неподвижного цилиндра, если коэффициент вязкости газа между дисками равен η .

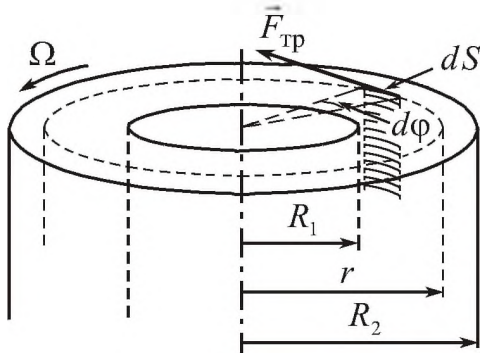


Рис. к задаче № 10

будут меняться от нуля до ω . Поэтому градиент скорости в радиальном направлении будет меняться в зависимости от расстояния от оси цилиндров по закону

$$\frac{dv}{dr} = r \frac{d\omega}{dr}.$$

По закону Ньютона на единицу площади рассматриваемого слоя будет действовать сила внутреннего трения

$$f = \eta \left| \frac{dv}{dr} \right|,$$

а момент силы, действующий на бесконечную узкую полоску площадью $dS = r h d\varphi$ (где h – длина полоски),

$$dM(\vec{F}_{\text{тр}}) = r f dS = \eta h r^2 \frac{dv}{dr} d\varphi.$$

Решение

При вращении внешнего цилиндра за счет вязкости будет вовлекаться во вращение газ, заполняющий пространство между цилиндрами.

Рассмотрим слой газа, находящийся на расстоянии $R_1 < r < R_2$ от оси цилиндров.

В отличие от задачи №9, где все слои газа, находящиеся на разных расстояниях от оси дисков, имели одинаковую угловую скорость, в нашей задаче угловые скорости слоев, расположенных на разных расстояниях от оси цилиндров, будут меняться от нуля до ω .

Поэтому градиент скорости в радиальном направлении будет меняться в зависимости от расстояния от оси цилиндров по закону

$$\frac{dv}{dr} = r \frac{d\omega}{dr}.$$

По закону Ньютона на единицу площади рассматриваемого слоя будет действовать сила внутреннего трения

$$f = \eta \left| \frac{dv}{dr} \right|,$$

а момент силы, действующий на бесконечную узкую полоску площадью $dS = r h d\varphi$ (где h – длина полоски),

$$dM(\vec{F}_{\text{тр}}) = r f dS = \eta h r^2 \frac{dv}{dr} d\varphi.$$

В установившемся состоянии момент сил вязкого трения, действующий на полосу dS ,

$$M(\bar{F}_{\text{тр}}) = \eta h r^3 \frac{d\omega}{dr} d\varphi \int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi \eta h r^3 \frac{d\omega}{dr}$$

будет оставаться неизменным.

Следовательно,

$$M(\bar{F}_{\text{тр}}) \frac{dr}{2\pi \eta h r^3} = d\omega. \quad (1)$$

Интегрируя (1) по r от R_1 до R_2 , а по ω – от нуля до Ω

$$\frac{M(\bar{F}_{\text{тр}})}{2\pi \eta h} \int_{R_1}^{R_2} \frac{dr}{r^3} = \int_0^{\Omega} d\omega; \quad \frac{M(\bar{F}_{\text{тр}})}{4\pi \eta h} \left(\frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{R_2^2} \right) = \Omega,$$

найдем момент сил внутреннего трения, действующий на единицу длины неподвижного цилиндра:

$$M_1(\bar{F}_{\text{тр}}) = \frac{M(\bar{F}_{\text{тр}})}{h} = 4\pi \eta \Omega \frac{R_1^2 R_2^2}{R_2^2 - R_1^2}.$$

Ответ: $M_1(\bar{F}_{\text{тр}}) = 4\pi \eta \Omega \frac{R_1^2 R_2^2}{R_2^2 - R_1^2}.$

Задачи для самостоятельного решения

13.1. Азот находится при давлении $p = 10^5$ Па и температуре $T = 273$ К. Эффективный диаметр молекулы азота $d_{\text{эфф}} = 3,7 \cdot 10^{-10}$ м. Во сколько раз средняя длина свободного пробега молекул азота больше среднего расстояния между молекулами?

13.2. Определите, какая часть молекул идеального газа имеет длину свободного пробега от λ до 2λ , где λ – средняя длина свободного пробега молекул.

13.3. Два стержня одинакового сечения, длины которых равны l_1 и l_2 , а коэффициенты теплопроводности κ_1 и κ_2 , сложены торцами. Боковые поверхности стержней теплоизолированы. Определите коэффициент теплопроводности однородного стержня длиной $l_1 + l_2$, проводящего теплоту так же, как система этих стержней.

13.4. Какое количество теплоты теряется за $\Delta t = 1$ час через окно за счет теплопроводности воздуха, заключенного между рамами? Площадь каждой рамы $S = 4$ м², расстояние между ними $l = 30$ см. Температура помещения $T_1 = 291$ К, температура наружного воздуха $T_2 = 253$ К. Молярная масса воздуха $\mu = 29 \cdot 10^{-3}$ кг/моль, эффективный диаметр молекулы $d_{\text{эфф}} = 3 \cdot 10^{-10}$ м. Температуру между рамами считать равной среднему арифметическому температур помещения и наружного воздуха.

13.5. Стержень длиной l , заключенный в теплоизолирующую оболочку, изготовлен из материала, коэффициент теплопроводности которого зависит от температуры по закону $\kappa = \alpha/T$, где α – положительная постоянная. Торцы стержня поддерживаются при постоянных температурах T_1 и T_2 . Определите закон изменения температуры в стержне (то есть зависимость температуры от расстояния до одного из концов стержня).

13.6. Пространство между двумя концентрическими сферами радиусами R_1 и $R_2 > R_1$ заполнено теплопроводящим веществом. Сферы поддерживаются при постоянных температурах T_1 и T_2 . Определите закон изменения температуры в простран-

тве между сферами (то есть зависимость температуры между сферами от расстояния r до центра сфер).

13.7. Коэффициент диффузии кислорода при нормальных условиях (давлении $p = 10^5$ Па и температуре $T = 273$ К) равен $D = 0,19$ см²/с. Определите среднюю длину свободного пробега молекул кислорода при этих условиях. Молярная масса кислорода $\mu = 32 \cdot 10^{-3}$ кг/моль.

13.8. В азоте движутся друг относительно друга две параллельные пластины с относительной скоростью $v = 1$ м/с. Расстояние между пластинами $l = 1,5$ мм. Определите силу внутреннего трения, действующую на поверхность пластины площадью $\Delta S = 1$ см². Давление азота $p = 10^6$ Па, температура $T = 300$ К. Средняя длина свободного пробега молекул азота в этих условиях $\lambda = 6,5$ нм, молярная масса – $\mu = 28 \cdot 10^{-3}$ кг/моль.

13.9. Два одинаковых параллельных диска, оси которых совпадают, расположены на расстоянии h друг от друга. Радиус каждого диска r , причем $r \gg h$. Один диск вращают с небольшой угловой скоростью ω , другой диск неподвижен. Между дисками находится разреженный газ при температуре T . Молярная масса газа μ , эффективный диаметр молекулы $d_{\text{эфф}}$. Определите момент сил трения, действующий на неподвижный диск.

13.10. Гелий при нормальных условиях (давлении $p = 10^5$ Па и температуре $T = 273$ К) заполняет пространство между двумя коаксиальными цилиндрами. Средний радиус цилиндров $R = 5$ см, зазор между ними $\Delta R = 5$ мм. Внутренний цилиндр неподвижен, а внешний вращается с угловой скоростью $\omega = 10^{-2}$ рад/с. Определите момент сил внутреннего трения, действующий на единицу длины неподвижного цилиндра. Молярная масса гелия $\mu = 4 \cdot 10^{-3}$ кг/моль, эффективный диаметр молекулы $d_{\text{эфф}} = 2 \cdot 10^{-10}$ м.

Тесты

1. Температуру идеального газа изохорически увеличили в k раз. Как изменилась при этом средняя длина свободного пробега молекул газа?

- А. Не изменилась Б. Увеличилась в k раз
В. Увеличилась в k^2 раз Г. Увеличилась в \sqrt{k} раз

2. Объем идеального газа изотермически увеличили в k раз. Как изменилась при этом средняя длина свободного пробега молекул газа?

- А. Не изменилась Б. Увеличилась в k раз
В. Увеличилась в \sqrt{k} раз Г. Увеличилась в k^2 раз

3. Идеальный газ с показателем адиабаты γ совершает адиабатический процесс. Как зависит средняя длина свободного пробега молекул газа от объема?

- А. $\lambda \sim V$ Б. $\lambda \sim V^{\gamma-1}$
В. $\lambda \sim V^{-1}$ Г. $\lambda \sim V^{\gamma/(\gamma-1)}$

4. Средняя длина свободного пробега молекул водорода при нормальных условиях $\lambda = 1,28 \cdot 10^{-5}$ см. Эффективный диаметр молекулы водорода равен ...

- А. $d_{\text{эфф}} \approx 3,62 \cdot 10^{-6}$ м Б. $d_{\text{эфф}} \approx 2,57 \cdot 10^{-10}$ м
В. $d_{\text{эфф}} \approx 8,07 \cdot 10^{-12}$ м Г. $d_{\text{эфф}} \approx 6,61 \cdot 10^{-20}$ м

5. Температуру идеального газа изобарически увеличили в $k = 4$ раза. Во сколько раз уменьшилось при этом среднее число столкновений каждой молекулы за $\Delta t = 1$ с?

Ответ: _____

6. Идеальный газ с показателем политропы n совершает политропический процесс. Как зависит среднее число столкновений каждой молекулы за $\Delta t = 1$ с от давления?

A. $z \sim p^n$

Б. $z \sim p^{1/n}$

В. $z \sim p^{(n+1)/n}$

Г. $z \sim p^{(n+1)/2n}$

7. Средняя длина свободного пробега молекул углекислого газа при нормальных условиях $\lambda = 4 \cdot 10^{-8}$ м. Молярная масса углекислого газа $\mu = 44 \cdot 10^{-3}$ кг/моль. Среднее число столкновений каждой молекулы за $\Delta t = 1$ с равно ...

A. $z \approx 9,1 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$

Б. $z \approx 3,2 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$

В. $z \approx 6,4 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$

Г. $z \approx 48 \text{ с}^{-1}$

8. Температуру идеального газа изохорически увеличили в $k = 4$ раза. Во сколько раз уменьшилось среднее время между столкновениями молекул газа?

Ответ: _____

9. Какая часть молекул идеального газа пролетает без столкновений расстояние, превышающее в 10 раз длину свободного пробега?

A. Все

Б. $\alpha \approx 4,54 \cdot 10^{-5}$

В. $\alpha \approx 3,26 \cdot 10^{-3}$

Г. $\alpha \approx 2,28 \cdot 10^{-2}$

10. Какова вероятность того, что молекула идеального газа пролетит без столкновения расстояние, превышающее длину свободного пробега?

A. $w = 0$

Б. $w \approx 0,5$

В. $w \approx 0,37$

Г. $w \approx 0,63$

11. Коэффициент теплопроводности измеряется в ...

A. кг/(с·К)

Б. кг·м/(с³·К)

В. кг·м/(с·К)

Г. кг·К/с²

12. Температуру идеального газа изохорически уменьшили в $k = 4$ раза. Во сколько раз изменился при этом коэффициент теплопроводности газа?

Ответ: _____

13. Объем идеального двухатомного газа адиабатически увеличили в k раз. Как изменился при этом коэффициент теплопроводности газа?

A. Не изменился

Б. Увеличился в k раз

В. Уменьшился в $k^{1/5}$ раз

Г. Увеличился в \sqrt{k} раз

14. Эффективный диаметр атомов гелия $d_{\text{эфф}} \approx 0,2$ нм. Определите коэффициент теплопроводности гелия при температуре $T = 300$ К. Молярная масса гелия $\mu = 4 \cdot 10^{-3}$ кг/моль.

A. $\kappa \approx 0,05 \text{ Вт/(м·К)}$

Б. $\kappa \approx 0,4 \text{ Вт/(м·К)}$

В. $\kappa \approx 6 \text{ Вт/(м·К)}$

Г. $\kappa \approx 80 \text{ Вт/(м·К)}$

15. Коэффициент диффузии измеряется в ...

A. м²/с

Б. м/с²

В. м/с

Г. м²/с²

16. Температуру идеального одноатомного газа адиабатически увеличили в $k = 4$ раза. Во сколько раз уменьшился при этом коэффициент диффузии?

Ответ: _____

17. Объем идеального газа изобарически увеличили в k раз. Как изменился при этом коэффициент диффузии?

А. Не изменился Б. Уменьшился в k раз

В. Увеличился в $k^{3/2}$ раз Г. Увеличился в k^2 раз

18. Эффективный диаметр молекул азота $d_{\text{эфф}} \approx 0,38$ нм. Определите коэффициент диффузии азота при температуре $T = 273$ К и давлении $p = 10^5$ Па. Молярная масса азота $\mu = 28 \cdot 10^{-3}$ кг/моль.

А. $D \approx 0,5$ м²/с Б. $D \approx 6$ м²/с

В. $D \approx 7$ см²/с Г. $D \approx 9$ мм²/с

19. Коэффициент вязкости измеряется в ...

А. кг/(м·с) Б. кг/с

В. кг/м Г. кг·м/с

20. Давление идеального газа изотермически увеличили в k раз. Как изменился при этом коэффициент вязкости газа?

А. Не изменился Б. Уменьшился в k раз

В. Уменьшился в \sqrt{k} раз Г. Увеличился в k^2 раз

21. Объем идеального одноатомного газа изобарически уменьшили в $k = 4$ раза. Во сколько раз уменьшилась при этом вязкость газа?

Ответ: _____

22. Эффективный диаметр молекул кислорода $d_{\text{эфф}} \approx 0,36$ нм. Определите коэффициент вязкости кислорода при температуре $T = 273$ К и давлении $p = 10^5$ Па. Молярная масса кислорода $\mu = 32 \cdot 10^{-3}$ кг/моль.

А. $\eta \approx 1,3 \cdot 10^{-5}$ Н·с/м² Б. $\eta \approx 3,2 \cdot 10^{-2}$ Н·с/м²

В. $\eta \approx 2,6 \cdot 10^2$ Н·с/м² Г. $\eta \approx 1,8 \cdot 10^5$ Н·с/м²

23. При некоторых условиях коэффициент диффузии водорода $D = 0,91$ см²/с, а плотность $\rho = 0,09$ кг/м³. Определите коэффициент теплопроводности водорода при этих условиях. Молярная масса водорода $\mu = 2 \cdot 10^{-3}$ кг/моль.

А. $\kappa \approx 0,085$ Вт/(м·К) Б. $\kappa \approx 2,58$ Вт/(м·К)

В. $\kappa \approx 3,5 \cdot 10^2$ Вт/(м·К) Г. $\kappa \approx 5,8 \cdot 10^{-2}$ Вт/(м·К)

24. При некоторых условиях коэффициент теплопроводности кислорода $\kappa = 32$ мВт/(м·К). Определите коэффициент вязкости кислорода при этих условиях. Молярная масса кислорода $\mu = 32 \cdot 10^{-3}$ кг/моль.

А. $\eta \approx 0,085$ Н·с/м² Б. $\eta \approx 2,58$ Н·с/м²

В. $\eta \approx 3,5 \cdot 10^2$ Н·с/м² Г. $\eta \approx 5 \cdot 10^{-5}$ Н·с/м²

25. При некоторых условиях коэффициент вязкости идеального газа $\eta = 10^{-6}$ Н·с/м², а его плотность $\rho = 0,1$ кг/м³. Определите коэффициент диффузии газа при этих условиях.

А. $D = 10^{-5}$ м²/с Б. $D = 10^{-7}$ м²/с

В. $D = 10^5$ м²/с Г. $D = 10^7$ м²/с

§14. Фазовые превращения

Фазой называется термодинамически равновесное состояние вещества, отличающееся по физическим свойствам от других возможных равновесных состояний того же вещества. Это физически однородная часть вещества, отделенная от остальных частей системы границей раздела, так что она может быть извлечена из системы механическим путем. Если, например, в закрытом сосуде находится вода, то эта система является двухфазной: жидкая фаза – вода; газообразная фаза – смесь воздуха с водяными парами. Если в воду бросить кусочки льда, то эта система станет трехфазной, в которой лед является твердой фазой. Добавим к воде некоторое количество спирта; количество фаз не изменится, так как вода смешивается со спиртом, образуя физически однородную жидкость. Однако, если к воде добавить ртуть, то последняя не смешивается с водой, и возникает система с двумя жидкими фазами – ртутью и водой. Газообразная фаза по-прежнему будет одна; она состоит из смеси воздуха, паров воды и паров ртути. В любом случае, даже если в системе есть несколько твердых или жидких фаз, газообразная фаза может быть только одна, так как все газы смешиваются между собой.

Часто под фазой понимают агрегатное состояние, однако это понятие шире. Под агрегатными состояниями понимают твердое, жидкое и газообразное состояния вещества, но в пределах одного агрегатного состояния вещество может находиться в нескольких фазах, отличающихся по своим свойствам, составу и строению (лед, например, встречается в пяти различных модификациях – фазах). Твердое и жидкое состояния вещества называются *конденсированными*. Переход из жидкого состояния вещества в газообразное называется *испарением* или *парообразованием*, а из твердого в газообразное – *сублимацией* или *возгонкой*. Обратные переходы называются соответственно *конденсацией* и *десублимацией*. Переход из твердого состояния вещества в жидкое называется *плавлением*, а обратный переход – *затвердеванием* или *кристаллизацией*.

Переход вещества из одной фазы в другую – *фазовый переход* – всегда связан с качественными изменениями свойств вещества. Примером фазового перехода могут служить изменения агрегатного состояния вещества или переходы, связанные с изменениями в составе, строении и свойствах вещества (например, переход кристаллического вещества из одной модификации в другую – твердый углерод может существовать в виде графита, алмаза, фуллерена, карбина, графена, которые отличаются друг от друга кристаллической структурой).

Различают фазовые переходы двух родов. Фазовый переход I рода (например, плавление, кристаллизация и т. д.) сопровождается поглощением или выделением теплоты, называемой *теплотой фазового перехода*. Фазовые переходы I рода характеризуются постоянством температуры, изменениями энтропии и объема. Качественное объяснение этому можно дать следующим образом. Например, при плавлении телу нужно сообщить некоторое количество теплоты, чтобы вызвать разрушение кристаллической решетки. Подводимая при плавлении теплота идет не на нагрев тела, а на разрыв межатомных связей, поэтому плавление протекает при постоянной температуре. В подобных переходах – из более упорядоченного кристаллического состояния в менее упорядоченное жидкое состояние – степень беспорядка увеличивается, то есть, согласно второму началу термодинамики, этот процесс свя-

зан с возрастанием энтропии системы. Если переход происходит в обратном направлении (кристаллизация), то система теплоту выделяет.

Фазовые переходы, не связанные с поглощением или выделением теплоты и изменением объема, называются фазовыми переходами II рода. Эти переходы характеризуются постоянством объема и энтропии, но скачкообразным изменением теплоемкости. Примерами фазовых переходов II рода являются: переход ферромагнитных веществ (железа, никеля) при определенных давлении и температуре в парамагнитное состояние; переход металлов и некоторых сплавов при температуре, близкой к абсолютному нулю, в сверхпроводящее состояние, характеризующее скачкообразным уменьшением электрического сопротивления до нуля; превращение обыкновенного жидкого гелия (гелия I) при температуре $T = 2,9$ К в другую жидкую модификацию (гелий II), обладающую свойствами сверхтекучести.

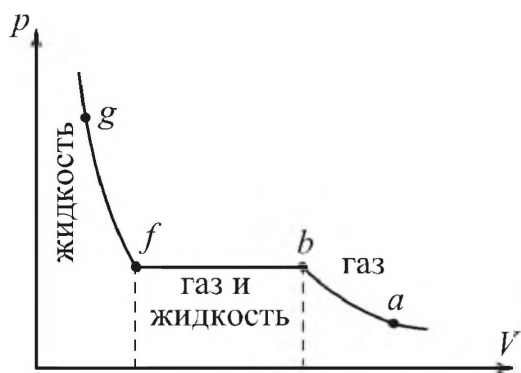


Рис. 14.1

Как было показано в §9 п. 9.4, реальная изотерма может иметь вид ломаной линии *abfg* (рис. 14.1), где часть ее *ab* отвечает газообразному состоянию вещества, часть *fg* — жидкому состоянию, а горизонтальный прямолинейный отрезок *bf* соответствует двухфазным состояниям — переходу газа в жидкость.

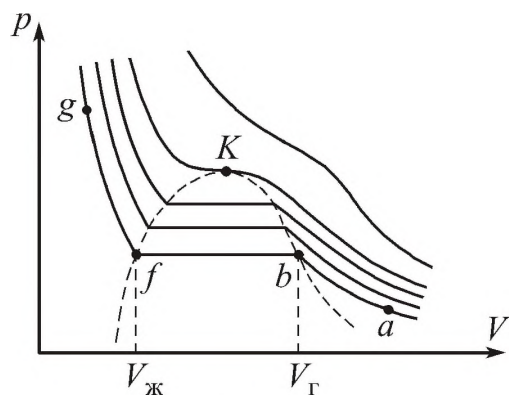


Рис. 14.2

Чтобы получить изотерму опытным путем, нужно поместить газ в сосуд, в котором поддерживается постоянная температура, и, сжимая газ, измерять его давление. На рис. 14.2 изображены экспериментальные изотермы для ряда значений температуры. Очевидно, при сжатии газа по изотерме *abfg* до достижения объема V_g сосуд заполнен только газом. При дальнейшем сжатии наряду с газом появится жидкость, количество которой постепенно будет увеличиваться, а давление оставаться постоянным. Когда объем достигнет значения V_j , он целиком будет заполнен жидкостью. Таким образом, на участке *bf* наблюдается фазовый переход из газообразного состояния в жидкое.

Из поведения изотермы очевиден вывод: если фазовый переход происходит изотермически, то он совершается при постоянном давлении. Оказывается, это общее свойство всех фазовых переходов: не только газообразной фазы в жидкую (и наоборот), но и жидкой фазы в твердую и т. д.

Как видим из рис. 14.2, с повышением температуры прямолинейный участок изотермы уменьшается и при температуре, равной критической T_K , стягивается в точку. Проходящая через точку *K* изотерма разделяет изотермы двух типов: монотонные изотермы газообразного состояния вещества и изотермы, на которых происходит расслаивание вещества на две фазы (жидкость и газ).

В состояниях, соответствующих горизонтальному участку экспериментальной изотермы, наблюдается равновесие между жидкой и газообразной фазами вещества. Газ, находящийся в равновесии со своей жидкостью, называется *насыщенным па-*

ром, а давление, при котором возникает равновесие при данной температуре, называется *давлением насыщенного пара* или *упругостью*. Как следует из рис. 14.2, давление насыщенного пара растет с температурой. При критической температуре T_k плотность пара (газа) становится равной плотности жидкости и пар становится неотличим от жидкости.

Колоколообразная кривая на рис. 14.2 и участок критической изотермы, лежащий слева от точки K , делят диаграмму $p-V$ на три области (рис. 14.3): область однородных жидких состояний, двухфазную область и область однородных газообразных состояний, в которой выделяют область пара (при изотермическом сжатии вещество из этой области переходит в жидкую фазу; при температурах, выше критической, вещество в газообразном состоянии не может быть превращено в жидкость никаким сжатием).

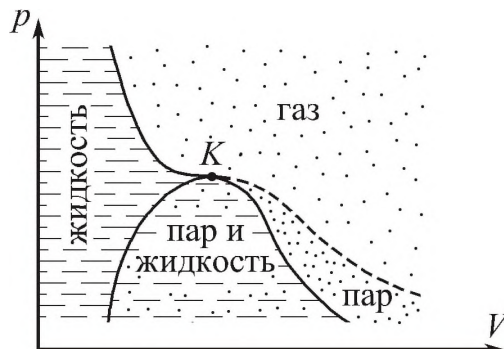


Рис. 14.3

14.1. Диаграмма состояния. Тройная точка

Если система является однокомпонентной, то есть состоящей из химически однородного вещества или его соединения, то понятие «фаза» совпадает с понятием «агрегатное состояние». Одно и то же вещество в зависимости от соотношения между средней энергией, приходящейся на одну степень свободы хаотического (теплого) движения молекул, и наименьшей потенциальной энергией взаимодействия молекул может находиться в одном из трех агрегатных состояний: твердом, жидком или газообразном. Это соотношение, в свою очередь, определяется внешними условиями – температурой и давлением. Следовательно, фазовые превращения также определяются изменениями температуры и давления.

Для наглядного изображения фазовых превращений используется *диаграмма состояния* (рис. 14.4), на которой в координатах (p, T) задается зависимость между температурой фазового перехода и давлением в виде кривых испарения, плавления и сублимации, разделяющих поле диаграммы на три области, соответствующие условиям существования твердой, жидкой и газообразной фаз. Кривые на диаграмме называются *кривыми фазового равновесия*; каждая точка на них соответствует условиям равновесия двух сосуществующих фаз. *Кривая испарения* определяет условия равновесия между жидкой и газообразной фазами вещества; *кривая плавления* – между твердой и жидкой фазами; *кривая сублимации* – между твердой и газообразной фазами. Точка, в которой пересекаются эти кривые и которая, следовательно, определяет условия (температуру $T_{тр}$ и соответствующее ей равновесное давление $p_{тр}$) одновременного равновесного сосуществования трех фаз вещества, называется *тройной точкой*. Каждое вещество имеет только одну тройную точку. Например, тройная точка воды соответствует темпера-

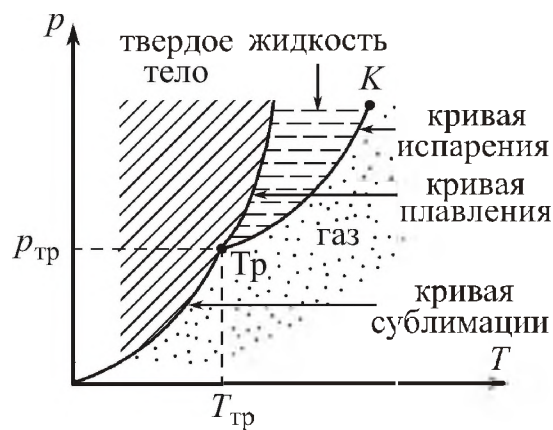


Рис. 14.4

туры $T_{тр}$ и соответствующее ей равновесное давление $p_{тр}$) одновременного равновесного сосуществования трех фаз вещества, называется *тройной точкой*. Каждое вещество имеет только одну тройную точку. Например, тройная точка воды соответствует темпера-

туре 273,16 К (или температуре 0,01°C по шкале Цельсия) и является основной реперной точкой для построения термодинамической температурной шкалы.

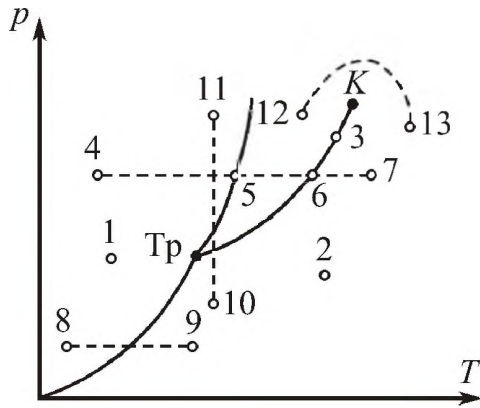


Рис. 14.5

Диаграмма состояния, строящаяся на основе экспериментальных данных, позволяет судить, в каком состоянии находится данное вещество при определенных давлении и температуре, а также какие фазовые переходы будут происходить при том или ином процессе. Например, при условиях, соответствующих точке 1 (рис. 14.5), вещество находится в твердом состоянии, точке 2 – в газообразном, а точке 3 – одновременно в жидком и газообразном состояниях. Допустим, что вещество в твердом состоянии, соответствующем точке 4, подвергается

изобарному нагреванию, изображенному на диаграмме состояния горизонтальной штриховой прямой 4–5–6–7. Из рисунка видно, что при температуре, соответствующей точке 5, вещество плавится, при более высокой температуре, соответствующей точке 6, – начинает превращаться в газ и в состоянии 7 полностью в него превращается. Если же вещество находится в твердом состоянии, соответствующем точке 8, то при изобарном нагревании (штриховая прямая 8–9) вещество превращается в газ, минуя жидкую фазу. Если вещество находится в состоянии, соответствующем точке 10, то при изотермическом сжатии (штриховая прямая 10–11) оно пройдет следующие три состояния: газ – жидкость – твердое тело.

Из диаграммы состояния (см. рис. 14.4) видно, что кривая испарения заканчивается в критической точке K . Поэтому возможен переход вещества из жидкого состояния в газообразное и обратно в обход критической точки, без пересечения кривой испарения (переход 12–13 на рис. 14.5), то есть переход, который не сопровождается фазовыми превращениями. Это возможно вследствие того, что различие между газом и жидкостью является чисто количественным. Переход из твердого состояния в жидкое или газообразное может быть только скачкообразным (в результате фазового перехода), поэтому кривые плавления и сублимации не могут обрываться, как это имеет место для кривой испарения в критической точке. Кривая плавления уходит в бесконечность, а кривая сублимации идет в точку, где $p = 0$ и $T = 0$ К.

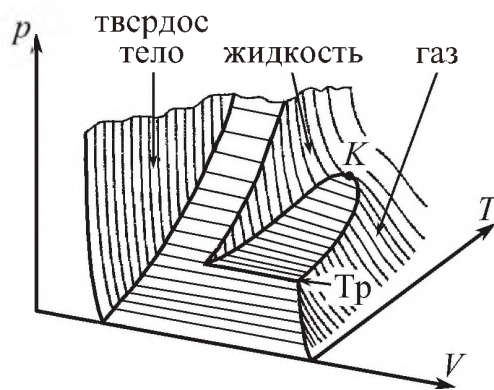


Рис. 14.6

На рис. 14.6 представлена фазовая диаграмма в объемном виде. Это сложная поверхность, каждая точка которой отвечает определенному равновесному состоянию вещества – или однофазному, или двухфазному, или трехфазному. Непрерывными линиями показаны изотермы, параллельные части которых (параллельные оси V) соответствуют двухфазным состояниям. Если посмотреть на рисунок справа – налево (вдоль оси V), то мы «увидим» диаграмму, представленную на рис. 14.4, а если вдоль оси T – то диаграмму, представленную на рис. 14.2.

14.2. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса

Законы термодинамики позволяют рассчитать ход кривой равновесия двух фаз одного и того же вещества. Согласно *уравнению Клапейрона – Клаузиуса*, производная от равновесного давления по температуре равна

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T(V_{2\text{уд}} - V_{1\text{уд}})}, \quad (14.1)$$

где q – удельная теплота фазового перехода; $V_{2\text{уд}}, V_{1\text{уд}}$ – удельные объемы вещества в конечном и начальном состояниях ($V_{\text{уд}} = V/m$, где m – масса вещества; T – температура перехода).

Чтобы получить уравнение (14.1), рассмотрим элементарный цикл Карно с двухфазной системой, состоящей из жидкости и ее насыщенного пара в области фазового перехода (рис. 14.7).

Так как давление насыщенного пара однозначно определяется его температурой, то для такой системы изотерма является одновременно изобарой.

Приведем систему в тепловой контакт с нагревателем при температуре $(T + dT)$, будем квазистатически подводить к ней теплоту. Жидкость начнет испаряться, а система совершит работу A , например поднимая поршень. Когда испарится вся жидкость, адиабатически изолируем систему и заставим ее расширяться по бесконечно короткой адиабате, пока температура системы не сравняется с температурой холодильника T . В качестве холодильника возьмем тепловой резервуар, температура которого T бесконечно мало отличается от температуры нагревателя $(T + dT)$. Затем вернем систему по изотерме и адиабате в исходное состояние. В результате система совершит бесконечно малый цикл Карно.

По определению КПД цикла

$$\eta = \frac{A}{Q}, \quad (14.2)$$

где Q – теплота, сообщаемая системе при изотермическом расширении.

Пренебрегая работой на адиабатах, работу за цикл в данном случае можно вычислить как площадь элементарного прямоугольника:

$$A = dp(V_2 - V_1),$$

где V_1, V_2 – объемы фаз в начале и конце участка изотермического расширения.

С другой стороны, КПД цикла Карно определяется температурами участков изотермического расширения и сжатия:

$$\eta = \frac{(T + dT) - T}{T + dT} = \frac{dT}{T + dT}. \quad (14.3)$$

Поскольку $T \gg dT$, то, приравняв правые части выражений (14.2) и (14.3)

$$\frac{dA}{Q} = \frac{dT}{T + dT}; \quad \frac{dp(V_2 - V_1)}{Q} = \frac{dT}{T},$$

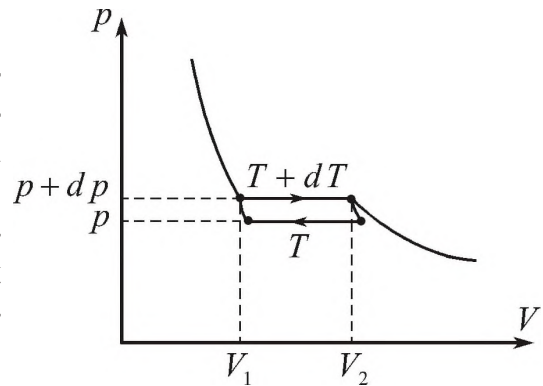


Рис. 14.7

получим

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q}{T(V_2 - V_1)}. \quad (14.4)$$

Если представить объемы фаз через удельные объемы $V_{\text{уд}} = V/m$, то уравнение (14.4) примет вид, совпадающий с уравнением Клапейрона – Клаузиуса:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q/m}{T(V_{2\text{уд}} - V_{1\text{уд}})} = \frac{q}{T(V_{2\text{уд}} - V_{1\text{уд}})},$$

где $q = Q/m$ – теплота, сообщаемая единице массы системы, то есть удельная теплота фазового перехода.

При прямых переходах – плавление твердого тела или испарение жидкости – единице массы вещества необходимо сообщить теплоту, которую называют соответственно *удельной теплотой плавления* и *парообразования*. Если фазовый переход происходит в обратном направлении (затвердевание жидкости или конденсация пара), то единицей массы системы выделяется такое же количество теплоты, которое было получено в соответствующем прямом переходе. При возгонке и десублимации удельная теплота перехода будет равна сумме удельных теплот плавления и парообразования.

Уравнение Клапейрона – Клаузиуса позволяет определить наклоны кривых равновесия. Поскольку q и T положительны, наклон задается знаком $(V_{2\text{уд}} - V_{1\text{уд}})$. При испарении жидкостей и сублимации твердых тел объем вещества всегда возрастает, поэтому, согласно (14.1), $dp/dT > 0$; следовательно, в этих процессах повышение температуры приводит к увеличению давления, и наоборот.

При плавлении большинства веществ объем, как правило, возрастает, то есть $dp/dT > 0$; следовательно, увеличение давления приводит к повышению температуры плавления.

Для некоторых же веществ (вода, германий, чугун и др.) объем жидкой фазы меньше объема твердой фазы, то есть $dp/dT < 0$; следовательно, увеличение давления сопровождается понижением температуры плавления. Например, с увеличением давления на одну атмосферу температура плавления льда понижается приблизительно на 0,0075 К (если на брусок льда, лежащий своими концами на неподвижных опорах, накинуть проволочную петлю и к ней подвесить тяжелый груз, то лед под проволокой начнет плавиться; вода будет выдавливаться из-под проволоки и замерзнет на ней; проволока постепенно пройдет сквозь лед, и брусок останется неразрезанным).

Краткие выводы

1. *Фазой* называется термодинамически равновесное состояние вещества, отличающееся по физическим свойствам от других возможных равновесных состояний того же вещества. Это физически однородная часть вещества, отделенная от остальных частей системы границей раздела.
2. Переход из жидкого состояния вещества в газообразное называется *испарением* или *парообразованием*, а из твердого в газообразное – *сублимацией* или *возгонкой*. Обратные переходы называются соответственно *конденсацией* и *десублимацией*. Переход из твердого состояния вещества в жидкое называется *плавлением*, а обратный переход – *затвердеванием* или *кристаллизацией*.

3. *Фазовые переходы I рода* сопровождаются поглощением или выделением теплоты, называемой *теплотой фазового перехода*; характеризуются постоянством температуры, изменениями энтропии и объема.
4. *Фазовые переходы II рода* не связаны с поглощением или выделением теплоты и изменением объема; характеризуются скачкообразным изменением теплоемкости.
5. Газ, находящийся в равновесии со своей жидкостью, называется *насыщенным паром*, а давление, при котором возникает равновесие при данной температуре, называется *давлением насыщенного пара* или *упругостью*.
6. На *фазовой диаграмме* *кривая испарения* определяет условия равновесия между жидкой и газообразной фазами вещества; *кривая плавления* – между твердой и жидкой фазами; *кривая сублимации* – между твердой и газообразной фазами. Точка, в которой пересекаются эти кривые, называется *тройной точкой*.
7. *Уравнение Клапейрона – Клаузиуса*

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T(V_{2\text{уд}} - V_{1\text{уд}})}$$

позволяет определить наклоны кривых равновесия.

Вопросы для самоконтроля и повторения

1. Чем отличаются понятия «фаза» и «агрегатное состояние» вещества? Приведите примеры, когда эти понятия эквивалентны и когда различны.
2. Что называется плавлением, парообразованием, сублимацией? Какие обратные переходы им соответствуют?
3. Какой пар называется насыщенным?
4. Почему испарение сопровождается охлаждением, а конденсация – выделением теплоты?
5. Почему не повышается температура кипящей жидкости при ее нагревании?
6. Как зависит температура кипения воды от внешнего давления?
7. Кипяток с температурой выше 100°C можно получить на дне глубоких шахт, где давление воздуха значительно больше, чем на поверхности Земли, а в горных районах на значительной высоте вода кипит при температурах ниже 100°C. Объясните причину.
8. Обычно вода кипит при 100°C. Нагреем воду в колбе на горелке до кипения. Если погасить горелку, вода перестает кипеть. Закрыв колбу пробкой, начнем осторожно лить на пробку струйку холодной воды. Вода опять закипит. Объясните причину.
9. Можно ли заставить кипеть воду, не нагревая ее? Если можно, то каким образом?
10. Что такое диаграмма состояния и тройная точка?
11. Почему возможен непрерывный переход вещества из жидкого состояния в газообразное, а из кристаллического в жидкое невозможен?
12. Что позволяет определить уравнение Клапейрона – Клаузиуса?
13. В каких случаях повышение давления сопровождается увеличением температуры фазового перехода, а в каких – уменьшением?

Задачи

1. Определите, какая часть удельной теплоты парообразования воды при температуре $t = 100^\circ\text{C}$ и нормальном атмосферном давлении идет на увеличение внутренней энергии системы. Удельная теплота парообразования воды при данных условиях $q = 2,26$ МДж/кг. Молярная масса воды $\mu = 18 \cdot 10^{-3}$ кг/моль. Пар считать идеальным газом, объемом жидкости пренебречь.

Решение

Теплота, подводимая к жидкости при изотермическом испарении, идет на работу по преодолению сил взаимодействия молекул и на работу против сил внешнего давления, связанную с увеличением объема вещества при переходе из жидкого состояния в газообразное. Работа по преодолению сил молекулярного взаимодействия при испарении вещества будет равна разности внутренних энергий пара и жидкости. При парообразовании увеличивается среднее расстояние между молекулами, и, следовательно, увеличивается потенциальная энергия взаимодействия молекул (напомним, что потенциальная энергия взаимодействия молекул отрицательна и по величине уменьшается с увеличением расстояния). Поскольку при одной и той же температуре средние кинетические энергии молекул пара и жидкости одинаковы, то разность внутренних энергий равна разности потенциальных энергий взаимодействия молекул пара и жидкости.

Запишем первое начало термодинамики для единицы массы вещества в виде

$$q = \Delta U_{\text{уд}} + A_{\text{уд}},$$

где $\Delta U_{\text{уд}}$ и $A_{\text{уд}}$ – изменение внутренней энергии и работа единицы массы вещества (отметим, что здесь единицы измерения $\Delta U_{\text{уд}}$ и $A_{\text{уд}}$ [Дж/кг]).

Поскольку фазовый переход происходит при равновесии между жидкой и газообразной фазами вещества, то в течение всего перехода пар будет насыщенным и его давление будет оставаться неизменным и равным давлению насыщенного пара $p_{\text{нас}}$ при 100°C . Следовательно, работа, связанная с увеличением объема вещества при переходе из жидкого состояния в газообразное,

$$A_{\text{уд}} = p_{\text{нас}} (V_{\text{п уд}} - V_{\text{в уд}}),$$

где $V_{\text{п уд}}$, $V_{\text{в уд}}$ – удельные объемы газообразной и жидкой фаз вещества.

Поскольку по условию задачи объемом жидкости можно пренебречь, то

$$A_{\text{уд}} = p_{\text{нас}} V_{\text{п уд}}.$$

Записав уравнение Менделеева – Клапейрона для единицы массы пара в конце фазового перехода

$$p_{\text{нас}} V_{\text{п уд}} = \frac{1}{\mu} R T,$$

представим работу в фазовом переходе в виде

$$A_{\text{уд}} = \frac{R T}{\mu}.$$

Следовательно,

$$q = \Delta U_{\text{уд}} + \frac{R T}{\mu}; \quad \Delta U_{\text{уд}} = q - \frac{R T}{\mu}; \quad \eta = \frac{\Delta U_{\text{уд}}}{q} = 1 - \frac{R T}{\mu q} \approx 0,92 = 92\%.$$

Ответ: $\eta = 1 - \frac{R T}{\mu q} \approx 0,92 = 92\%$.

2. Лед, находившийся при нормальных условиях (температуре $T_0 = 273$ К и давлении $p_0 = 10^5$ Па), подвергли сжатию, увеличив давление на $\Delta p = 10^5$ Па. Определите приращение температуры плавления льда. Удельный объем льда больше удельного объема воды на $\Delta V_{\text{уд}} = 9,1 \cdot 10^{-5}$ м³/кг. Удельную теплоту плавления льда в рассматриваемом диапазоне температур и давлений считать постоянной и равной $q = 0,33$ МДж/кг.

Решение

Рассмотрим равновесие двух фаз одного и того же вещества – льда и воды.

Согласно уравнению Клапейрона – Клаузиуса производная от равновесного давления по температуре на кривой плавления льда равна

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T(V_{\text{в уд}} - V_{\text{л уд}})},$$

где q – удельная теплота плавления льда; $V_{\text{в уд}}$, $V_{\text{л уд}}$ – удельные объемы вещества в конечном и начальном состояниях, то есть объемы воды и льда; T – температура фазового перехода.

Поскольку $V_{\text{в уд}} < V_{\text{л уд}}$, причем

$$V_{\text{в уд}} = V_{\text{л уд}} - \Delta V_{\text{уд}},$$

то производная

$$\frac{dp}{dT} = - \frac{q}{T \Delta V_{\text{уд}}} \quad (1)$$

будет отрицательной. Следовательно, увеличение давления будет сопровождаться понижением температуры плавления льда.

Из уравнения (1) получим:

$$dp = - \frac{q}{\Delta V_{\text{уд}}} \frac{dT}{T}; \quad p = - \frac{q}{\Delta V_{\text{уд}}} \ln T + C.$$

Так как при давлении p_0 температура плавления льда равна T_0 , то постоянная интегрирования

$$C = p_0 + \frac{q}{\Delta V_{\text{уд}}} \ln T_0.$$

Следовательно,

$$p = - \frac{q}{\Delta V_{\text{уд}}} \ln T + p_0 + \frac{q}{\Delta V_{\text{уд}}} \ln T_0; \quad \Delta p = p - p_0 = - \frac{q}{\Delta V_{\text{уд}}} \ln \frac{T}{T_0};$$

$$T = T_0 \exp \left\{ - \frac{\Delta p \Delta V_{\text{уд}}}{q} \right\}; \quad \Delta T = T - T_0 = T_0 \left(\exp \left\{ - \frac{\Delta p \Delta V_{\text{уд}}}{q} \right\} - 1 \right) \approx -0,0075 \text{ К.}$$

Поскольку

$$\frac{\Delta p \Delta V_{\text{уд}}}{q} \approx 2,76 \cdot 10^{-5} \ll 1,$$

то, пренебрегая величинами высшего порядка малости в разложении функции e^x в ряд Тейлора ($e^x = 1 + x + \frac{1}{2}x^2 + \dots$), приближенно можно считать, что

$$\exp \left\{ - \frac{\Delta p \Delta V_{\text{уд}}}{q} \right\} = 1 - \frac{\Delta p \Delta V_{\text{уд}}}{q}; \quad \Delta T = - T_0 \frac{\Delta p \Delta V_{\text{уд}}}{q}.$$

Ответ: $\Delta T = T_0 \left(\exp \left\{ - \frac{\Delta p \Delta V_{\text{уд}}}{q} \right\} - 1 \right) \approx - T_0 \frac{\Delta p \Delta V_{\text{уд}}}{q} \approx -0,0075 \text{ К.}$

3. Определите удельный объем насыщенного водяного пара при нормальном атмосферном давлении $p_0 = 10^5$ Па, если температура кипения воды уменьшается на $\Delta T = 0,9$ К при изменении давления на $\Delta p = 3,2$ кПа. Удельная теплота парообразования воды при 100°C и нормальном атмосферном давлении $q = 2,26$ МДж/кг.

Решение

Рассмотрим равновесие двух фаз одного и того же вещества – воды и насыщенного пара.

Согласно уравнению Клапейрона – Клаузиуса производная от равновесного давления (в данном случае от давления насыщенного пара) по температуре равна

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T(V_{п\text{ уд}} - V_{в\text{ уд}})},$$

где q – удельная теплота парообразования воды; $V_{п\text{ уд}}$, $V_{в\text{ уд}}$ – удельные объемы насыщенного пара и воды; T – температура фазового перехода.

Поскольку $V_{п\text{ уд}} \gg V_{в\text{ уд}}$, то удельным объемом воды можно пренебречь. Следовательно,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{TV_{п\text{ уд}}} > 0, \quad (1)$$

то есть температура кипения воды понижается при уменьшении давления. Отсюда получим:

$$dp = \frac{q}{V_{п\text{ уд}}} \frac{dT}{T}; \quad p = \frac{q}{V_{п\text{ уд}}} \ln T + C.$$

Так как при давлении p_0 температура кипения воды равна $T_0 = 373$ К, то постоянная интегрирования

$$C = p_0 - \frac{q}{V_{п\text{ уд}}} \ln T_0.$$

Следовательно,

$$p = \frac{q}{V_{п\text{ уд}}} \ln T + p_0 - \frac{q}{V_{п\text{ уд}}} \ln T_0; \quad \Delta p = p_0 - p = \frac{q}{V_{п\text{ уд}}} \ln \frac{T_0}{T} = \frac{q}{V_{п\text{ уд}}} \ln \frac{T_0}{T_0 - \Delta T};$$

$$V_{п\text{ уд}} = \frac{q}{\Delta p} \ln \frac{T_0}{T_0 - \Delta T} \approx 1,7 \text{ м}^3/\text{кг}. \quad (2)$$

Представим в (2) сомножитель

$$\ln \frac{T_0}{T_0 - \Delta T}$$

в виде

$$\ln \frac{T_0}{T_0 - \Delta T} = -\ln \frac{T_0 - \Delta T}{T_0} = -\ln \left\{ 1 - \frac{\Delta T}{T_0} \right\},$$

и воспользуемся разложением в ряд

$$\ln(1-x) = -x - \frac{1}{2}x^2 - \frac{1}{3}x^3 - \dots$$

Поскольку $\Delta T/T_0 \ll 1$, то

$$\ln \frac{T_0}{T_0 - \Delta T} \approx \frac{\Delta T}{T_0}; \quad V_{п\text{ уд}} \approx \frac{q}{\Delta p} \frac{\Delta T}{T_0}.$$

Ответ: $V_{п\text{ уд}} = \frac{q}{\Delta p} \ln \frac{T_0}{T_0 - \Delta T} \approx \frac{q}{\Delta p} \frac{\Delta T}{T_0} \approx 1,7 \text{ м}^3/\text{кг}.$

4. При температуре $t_1 = 0^\circ\text{C}$ давление насыщенного водяного пара над льдом равно $p_1 = 4,58$ мм рт. ст. Определите давление насыщенного водяного пара над льдом при температуре $t_2 = -1^\circ\text{C}$. Удельная теплота плавления льда при 0°C равна $q_1 = 0,335$ МДж/кг, удельная теплота парообразования воды при 0°C и нормальном атмосферном давлении $q_2 = 2,5$ МДж/кг, молярная масса воды $\mu = 18 \cdot 10^{-3}$ кг/моль.

Решение

Рассмотрим равновесие двух фаз одного и того же вещества – льда и насыщенного водяного пара.

Согласно уравнению Клапейрона – Клаузиуса производная от равновесного давления по температуре на кривой сублимации равна

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T(V_{\text{п уд}} - V_{\text{л уд}})}, \quad (1)$$

где $q = q_1 + q_2$ – удельная теплота фазового перехода (сублимации), равная сумме удельных теплот плавления и парообразования; $V_{\text{п уд}}$, $V_{\text{л уд}}$ – удельные объемы насыщенного пара и льда; T – температура перехода.

Поскольку $V_{\text{п уд}} \gg V_{\text{л уд}}$, то удельным объемом льда можно пренебречь. Следовательно,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T V_{\text{п уд}}} > 0, \quad (2)$$

то есть при понижении температуры давление насыщенного пара уменьшается.

Записав уравнение Менделеева – Клапейрона для единицы массы насыщенного пара

$$p V_{\text{п уд}} = \frac{1}{\mu} R T, \quad (3)$$

представим выражение (2) с учетом (3) в виде

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q \mu p}{T R T}.$$

Отсюда получим:

$$\frac{dp}{p} = \frac{\mu q}{R} \frac{dT}{T^2}; \quad \ln p = -\frac{\mu q}{R T} + C. \quad (4)$$

Запишем выражение (4) для двух температур и давлений:

$$\ln p_1 = -\frac{\mu q}{R T_1} + C; \quad \ln p_2 = -\frac{\mu q}{R T_2} + C.$$

Следовательно,

$$\ln p_2 - \ln p_1 = -\frac{\mu q}{R T_2} + \frac{\mu q}{R T_1}; \quad \ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\mu q}{R} \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2};$$

$$p_2 = p_1 \exp \left\{ -\frac{\mu (q_1 + q_2)}{R} \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right\} \approx 4,2 \text{ мм рт. ст.}$$

Ответ: $p_2 = p_1 \exp \left\{ -\frac{\mu (q_1 + q_2)}{R} \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right\} \approx 4,2$ мм рт. ст.

5. Определите давление насыщенного пара как функцию температуры, если при температуре T_0 его давление p_0 . Считать, что удельная теплота парообразования не зависит от температуры, а насыщенный пар подчиняется уравнению состояния идеального газа. Молярная масса вещества μ .

Решение

Рассмотрим равновесие двух фаз одного и того же вещества – жидкости и ее насыщенного пара.

Согласно уравнению Клапейрона – Клаузиуса производная от равновесного давления по температуре на кривой парообразования равна

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T (V_{п\ уд} - V_{ж\ уд})}, \quad (1)$$

где q – удельная теплота парообразования данного вещества; $V_{п\ уд}$, $V_{ж\ уд}$ – удельные объемы насыщенного пара и жидкости; T – температура фазового перехода.

Поскольку по условию задачи удельный объем жидкости пренебрежимо мал по сравнению с удельным объемом пара, то уравнение (1) примет вид

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T V_{п\ уд}}. \quad (2)$$

Записав уравнение Менделеева – Клапейрона для единицы массы насыщенного пара

$$p V_{п\ уд} = \frac{1}{\mu} R T, \quad (3)$$

представим выражение (2) с учетом (3) в виде

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q \mu p}{T R T}.$$

Отсюда получим:

$$\frac{dp}{p} = \frac{\mu q}{R} \frac{dT}{T^2}; \quad \ln p = -\frac{\mu q}{R T} + C.$$

Поскольку давление насыщенного пара при температуре T_0 равно p_0 , то постоянная интегрирования

$$C = \ln p_0 + \frac{\mu q}{R T_0}.$$

Следовательно,

$$\ln p = -\frac{\mu q}{R T} + \ln p_0 + \frac{\mu q}{R T_0}; \quad \ln \frac{p}{p_0} = \frac{\mu q}{R} \frac{T - T_0}{T T_0}; \quad p = p_0 \exp \left\{ \frac{\mu q}{R} \frac{T - T_0}{T T_0} \right\}.$$

Ответ: $p = p_0 \exp \left\{ \frac{\mu q}{R} \frac{T - T_0}{T T_0} \right\}.$

6. В цилиндрическом сосуде под поршнем находится насыщенный водяной пар. Пар сжимают так, что он остается все время насыщенным на грани конденсации. Полагая, что удельная теплота парообразования q не зависит от температуры, определите молярную теплоемкость пара в данном процессе как функцию температуры. Молярная масса воды μ . Пар считать идеальным газом.

Решение

Поскольку при сжатии пар остается все время насыщенным, то, чтобы не произошла конденсация, температуру пара необходимо увеличивать, подводя теплоту.

Запишем первое начало термодинамики

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

в виде

$$\nu C dT = \nu C_V dT + p dV, \quad (1)$$

где C – молярная теплоемкость пара; C_V – молярная теплоемкость пара при постоянном объеме.

Взяв дифференциал от обеих частей уравнения Менделеева – Клапейрона

$$pV = \nu RT, \quad (2)$$

получим

$$p dV + V dp = \nu R dT. \quad (3)$$

Следовательно, выражение (1) с учетом (2)–(3) примет вид

$$C = C_V + \frac{p dV}{\nu dT} = C_V + R - \frac{V dp}{\nu dT} = C_V + R - \frac{RT}{p} \frac{dp}{dT}. \quad (4)$$

Процесс сжатия пара, описанный в условии задачи, можно рассматривать как непрерывный процесс конденсации пара при температуре T и парообразование при температуре $(T + dT)$. Поэтому на диаграмме состояний рассматриваемый процесс идет по кривой парообразования и для него справедливо уравнение Клапейрона – Клаузиуса:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T(V_{п\ уд} - V_{в\ уд})}, \quad (5)$$

где q – удельная теплота парообразования; $V_{п\ уд}$, $V_{в\ уд}$ – удельные объемы насыщенного пара и воды; T – температура фазового перехода.

Пренебрегая удельным объемом воды по сравнению с удельным объемом пара, из (4)–(5) получим:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T V_{п\ уд}}; \quad C = C_V + R - \frac{R}{p} \frac{q}{V_{п\ уд}}.$$

Поскольку удельный объем пара

$$V_{п\ уд} = V/m_p,$$

то с учетом (2) окончательно находим:

$$C = C_V + R - \frac{R}{p} \frac{q m_p}{V} = C_V + R - \frac{q m_p}{\nu T} = C_V + R - \frac{q \mu}{T} = C_p - \frac{q \mu}{T},$$

где по формуле Майера молярная теплоемкость при постоянном давлении

$$C_p = C_V + R.$$

Ответ: $C = C_p - \frac{q \mu}{T}$.

7. Воду массой $m = 1$ кг нагрели от температуры $t_1 = 10^\circ\text{C}$ до $t_2 = 100^\circ\text{C}$ и превратили в пар при нормальном атмосферном давлении. Считая пар идеальным газом, найдите приращение энтропии системы. Удельная теплоемкость воды $c = 4,18$ кДж/(кг·К), удельная теплота парообразования воды при 100°C и нормальном атмосферном давлении $q = 2,26$ МДж/кг.

Решение

Для нагревания воды на dT градусов необходимо сообщить количество теплоты

$$\delta Q_1 = c m dT.$$

Если пренебречь тепловым расширением воды, то изменение энтропии воды при ее квазистатическом нагревании от температуры T_1 до температуры T_2

$$\Delta S_{1-2} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = c m \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = c m \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

Поскольку процесс парообразования проходит при постоянной температуре T_2 и на полное испарение воды требуется количество теплоты

$$Q_2 = q m,$$

то изменение энтропии воды при парообразовании

$$\Delta S_{2-3} = \int_2^3 \frac{\delta Q_2}{T_2} = \frac{Q_2}{T_2} = \frac{q m}{T_2}.$$

В силу аддитивности энтропии

$$\Delta S = \Delta S_{1-2} + \Delta S_{2-3} = c m \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{q m}{T_2} \approx 7,2 \text{ кДж/К.}$$

Ответ: $\Delta S = c m \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{q m}{T_2} \approx 7,2 \text{ кДж/К.}$

8. При увеличении давления от нормального атмосферного $p_0 = 10^5$ Па до $p = 2 \cdot 10^5$ Па температура плавления льда изменяется на $\Delta T = 0,0075$ К. Определите изменение энтропии системы при плавлении $m = 1,8$ кг льда при нормальных условиях. Плотность льда $\rho_{\text{л}} = 900$ кг/м³, плотность воды $\rho_{\text{в}} = 10^3$ кг/м³.

Решение

Воспользуемся результатом решения задачи №2: при повышении давления на $\Delta p = p - p_0$ [Па] температура плавления льда понижается на

$$\Delta T = T_0 - T = T_0 \left(1 - \exp \left\{ - \frac{\Delta p \Delta V_{\text{уд}}}{q} \right\} \right) \approx T_0 \frac{\Delta p \Delta V_{\text{уд}}}{q} \quad (1)$$

градусов, где T_0 – температура плавления льда при нормальных условиях; $\Delta V_{\text{уд}}$ – разность между удельным объемом льда и удельным объемом воды:

$$\Delta V_{\text{уд}} = V_{\text{л уд}} - V_{\text{в уд}}. \quad (2)$$

Количество теплоты, необходимое для плавления льда,

$$Q = q m, \quad (3)$$

а изменение энтропии системы в процессе плавления

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T_0} = \frac{Q}{T_0}. \quad (4)$$

Из (1)–(4) получим:

$$q = T_0 \frac{(p - p_0) \Delta V_{\text{уд}}}{\Delta T} = T_0 \frac{(p - p_0) (V_{\text{л уд}} - V_{\text{в уд}})}{\Delta T}; \quad \Delta S = m \frac{(p - p_0) (V_{\text{л уд}} - V_{\text{в уд}})}{\Delta T}.$$

Представив удельные объемы льда и воды через их объемы и массы, а массы через плотности и объемы

$$V_{\text{л уд}} = V_{\text{л}} / m_{\text{л}}; \quad V_{\text{в уд}} = V_{\text{в}} / m_{\text{в}}; \quad m_{\text{л}} = \rho_{\text{л}} V_{\text{л}}; \quad m_{\text{в}} = \rho_{\text{в}} V_{\text{в}},$$

получим

$$\Delta S = m \frac{(p - p_0)}{\Delta T} \left(\frac{1}{\rho_{\text{л}}} - \frac{1}{\rho_{\text{в}}} \right) = m \frac{(p - p_0)}{\Delta T} \frac{\rho_{\text{в}} - \rho_{\text{л}}}{\rho_{\text{л}} \rho_{\text{в}}} \approx 2,67 \text{ кДж/К.}$$

Ответ: $\Delta S = m \frac{(p - p_0)}{\Delta T} \frac{\rho_{\text{в}} - \rho_{\text{л}}}{\rho_{\text{л}} \rho_{\text{в}}} \approx 2,67 \text{ кДж/К.}$

9. Давление насыщенных паров этилового спирта при температуре $T_1 = 341$ К равно $p_1 = 509$ мм рт. ст., а при $T_2 = 312$ К – $p_2 = 133$ мм рт. ст. Считая пары спирта идеальным газом, определите изменение энтропии системы при испарении $m = 1$ г спирта, находящегося при температуре $T = 323$ К. Молярная масса этилового спирта $\mu = 82 \cdot 10^3$ кг/моль. Удельную теплоту парообразования этилового спирта считать неизвестной.

Решение

Поскольку процесс парообразования проходит при постоянной температуре T и на испарение всего спирта требуется количество теплоты

$$Q = q m,$$

то изменение энтропии системы при парообразовании

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

Полагая, что в рассматриваемом диапазоне температур и давлений удельная теплота парообразования этилового спирта q постоянна, для ее определения воспользуемся результатом решения задачи №5: зависимость давления насыщенного пара от температуры имеет вид

$$p = p_0 \exp \left\{ \frac{\mu q}{R} \frac{T - T_0}{T T_0} \right\}. \quad (1)$$

Записав выражение (1) при двух различных температурах и давлениях

$$p_1 = p_0 \exp \left\{ \frac{\mu q}{R} \frac{T_1 - T_0}{T_1 T_0} \right\}; \quad p_2 = p_0 \exp \left\{ \frac{\mu q}{R} \frac{T_2 - T_0}{T_2 T_0} \right\},$$

получим:

$$\frac{p_1}{p_2} = \exp \left\{ \frac{\mu q}{R} \left(\frac{T_1 - T_0}{T_1 T_0} - \frac{T_2 - T_0}{T_2 T_0} \right) \right\}; \quad \ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{\mu q}{R} \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}; \quad q = \frac{R}{\mu} \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

Следовательно, изменение энтропии системы при испарении $m = 1$ г этилового спирта

$$\Delta S = \frac{m R}{T \mu} \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{p_1}{p_2} \approx 1,5 \text{ Дж/К.}$$

Ответ: $\Delta S = \frac{m R}{T \mu} \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{p_1}{p_2} \approx 1,5 \text{ Дж/К.}$

10. Температура и давление бензола в тройной точке $T_{\text{тр}} = 279$ К и $p_{\text{тр}} = 36$ мм рт. ст. Определите удельную теплоту парообразования бензола, если вблизи тройной точки удельная теплота плавления $q_{\text{пл}} = 126$ кДж/кг и для кривой сублимации в той же точке производная от давления по температуре $(dp/dT) = 2,43$ (мм рт. ст.)/К. Молярная масса бензола $\mu = 78 \cdot 10^3$ кг/моль. Пар бензола считать идеальным газом, удельный объем твердой фазы пренебрежимо мал по сравнению с удельным объемом пара.

Решение

Поскольку в тройной точке возможно одновременное равновесное сосуществование трех фаз вещества, то температура $T_{\text{тр}}$ и соответствующее ей равновесное давление $p_{\text{тр}}$ будут одинаковы для любой из фаз.

Запишем уравнение Клапейрона – Клаузиуса для процесса сублимации вблизи тройной точки:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q_{\text{субл}}}{T_{\text{тр}} (V_{\text{п уд}} - V_{\text{т.т. уд}})}, \quad (1)$$

где $V_{\text{п уд}}$, $V_{\text{т.т. уд}}$ – удельные объемы пара и твердой фазы; $q_{\text{субл}}$ – удельная теплота сублимации.

Пренебрегая удельным объемом твердой фазы по сравнению с удельным объемом пара, запишем уравнение (1) в виде

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q_{\text{субл}}}{T_{\text{тр}} V_{\text{п уд}}}. \quad (2)$$

Выразив удельный объем пара из уравнения Менделеева – Клапейрона, записанного для единицы массы вещества

$$p_{\text{тр}} V_{\text{п уд}} = \frac{1}{\mu} R T_{\text{тр}},$$

из (2) получим:

$$V_{\text{п уд}} = \frac{R T_{\text{тр}}}{\mu p_{\text{тр}}}; \quad q_{\text{субл}} = T_{\text{тр}} V_{\text{п уд}} \frac{dp}{dT} = \frac{R T_{\text{тр}}^2}{\mu p_{\text{тр}}} \frac{dp}{dT}.$$

Поскольку удельная теплота сублимации

$$q_{\text{субл}} = q_{\text{пл}} + q_{\text{пар}},$$

то удельная теплота парообразования

$$q_{\text{пар}} = q_{\text{субл}} - q_{\text{пл}}.$$

Следовательно,

$$q_{\text{пар}} = \frac{R T_{\text{тр}}^2}{\mu p_{\text{тр}}} \frac{dp}{dT} - q_{\text{пл}} \approx 434 \text{ кДж/кг}.$$

Ответ: $q_{\text{пар}} = \frac{R T_{\text{тр}}^2}{\mu p_{\text{тр}}} \frac{dp}{dT} - q_{\text{пл}} \approx 434 \text{ кДж/кг}.$

Задачи для самостоятельного решения

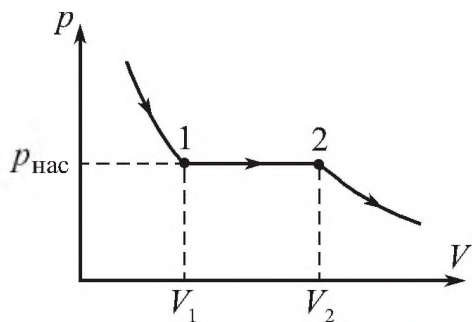


Рис. к задаче №1

14.1. На рисунке представлена изотерма некоторого вещества массой $m = 15 \text{ г}$, где давление насыщенного пара $p_{\text{нас}} = 10^6 \text{ Па}$, объемы $V_1 = 0,02 \text{ л}$, $V_2 = 10 \text{ л}$. Определите на участке фазового перехода при температуре $T = 450 \text{ К}$:

- 1) работу, совершаемую веществом;
- 2) количество теплоты, подведенное к веществу;
- 3) изменение внутренней энергии вещества.

Удельная теплота парообразования вещества при данных условиях $q = 1 \text{ МДж/кг}$.

14.2. Уксусная кислота при нормальном атмосферном давлении плавится при температуре $t = 16,6^\circ\text{C}$. Разность удельных объемов жидкой и твердой фазы кислоты $\Delta V_{\text{уд}} = 0,16 \text{ см}^3/\text{г}$. Температура плавления уксусной кислоты смещается на $\Delta T = 1 \text{ К}$ при изменении давления на $\Delta p = 41 \text{ атм}$. Оцените удельную теплоту плавления уксусной кислоты, считая ее постоянной.

14.3. В закрытом сосуде при $t_0 = 100^\circ\text{C}$ находится небольшое количество воды и ее насыщенный пар. На сколько процентов увеличится масса насыщенного пара при повышении температуры системы на $\Delta T = 1,5 \text{ K}$? Пар считать идеальным газом, удельным объемом воды по сравнению с объемом пара пренебречь. Удельная теплота парообразования воды при 100°C и нормальном атмосферном давлении $q = 2,26 \text{ МДж/кг}$, молярная масса воды $\mu = 18 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$.

14.4. При температуре $t_0 = 0^\circ\text{C}$ давление насыщенного водяного пара над льдом равно $p_0 = 610 \text{ Па}$, а при температуре $t = -30^\circ\text{C}$ — $p = 38 \text{ Па}$. Определите удельную теплоту сублимации льда при температуре $t = -30^\circ\text{C}$ и нормальном атмосферном давлении. Молярная масса воды $\mu = 18 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$.

14.5. Определите давление насыщенного пара как функцию температуры, если при температуре T_0 его давление p_0 . Считать, что удельная теплота парообразования является линейной функцией температуры, то есть $q = q_0 - \alpha T$ (где q_0 и α — положительные постоянные), а насыщенный пар подчиняется уравнению состояния идеального газа. Молярная масса вещества μ .

14.6. В цилиндрическом сосуде под поршнем находится насыщенный водяной пар. Поднимая поршень, пар расширяют так, что он остается все время насыщенным. Полагая, что удельная теплота парообразования равна $q = 2,26 \text{ МДж/кг}$ и не зависит от температуры, определите молярную теплоемкость пара при $t = 100^\circ\text{C}$ в данном процессе. Молярная масса воды $\mu = 18 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$, показатель адиабаты для воды при 100°C $\gamma = 1,324$. Пар считать идеальным газом.

14.7. Лед массой $m = 1 \text{ кг}$ с начальной температурой $t_1 = 0^\circ\text{C}$ сначала превратили в воду, а затем в пар при температуре $t_2 = 100^\circ\text{C}$ и нормальном атмосферном давлении. Считая пар идеальным газом, определите приращение энтропии системы. Удельная теплоемкость воды $c = 4,18 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{K)}$, удельная теплота плавления льда при 0°C $q_1 = 0,34 \text{ МДж/кг}$, удельная теплота парообразования воды при 100°C и нормальном атмосферном давлении $q_2 = 2,26 \text{ МДж/кг}$.

14.8. Изменение энтропии при плавлении $\nu = 10^3$ моль льда при нормальных условиях равно $\Delta S = 22,2 \text{ кДж/К}$. Насколько изменится температура плавления льда при увеличении давления на $\Delta p = 10^5 \text{ Па}$? Плотность льда $\rho_{\text{л}} = 900 \text{ кг/м}^3$, плотность воды $\rho_{\text{в}} = 10^3 \text{ кг/м}^3$, молярная масса воды $\mu = 18 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$.

14.9. Изменение энтропии при испарении $\nu = 1$ моль некоторой жидкости, находящейся при температуре $T_1 = 323 \text{ К}$, равно $\Delta S = 1 \text{ Дж/К}$. Считая пары жидкости идеальным газом, определите, насколько изменится давление насыщенных паров этой жидкости при изменении температуры от $T_1 = 323 \text{ К}$ до $T_2 = 324 \text{ К}$, если при температуре $T_1 = 323 \text{ К}$ давление насыщенных паров равно $p_1 = 92 \text{ мм рт. ст.}$

14.10. Вблизи тройной точки давление насыщенных паров двуокиси углерода зависит от температуры по закону:

$$\ln p = \alpha - \beta/T,$$

где α и β — положительные постоянные. Если давление задано в атмосферах, то для процесса сублимации $\alpha_{\text{субл}} = 9,05$ и $\beta_{\text{субл}} = 1,8 \text{ кК}$, а для процесса парообразования $\alpha_{\text{пар}} = 6,78$ и $\beta_{\text{пар}} = 1,31 \text{ кК}$. Определите температуру и давление в тройной точке.

Тесты

1. В состоянии термодинамического равновесия системы не могут одновременно существовать ...
 - А. Несколько твердых фаз
 - Б. Несколько жидких фаз
 - В. Несколько газообразных фаз
 - Г. Несколько жидких и несколько твердых фаз
2. При испарении жидкости при постоянной температуре ...
 - А. Внутренняя энергия вещества и его энтропия увеличиваются
 - Б. Внутренняя энергия вещества не изменяется, а его энтропия уменьшается
 - В. Внутренняя энергия вещества не изменяется, а его энтропия увеличивается
 - Г. Внутренняя энергия вещества и его энтропия уменьшаются
3. При каком условии удельная теплота парообразования может быть равной нулю?
 - А. При температуре тройной точки
 - Б. При критической температуре
 - В. При давлении тройной точки
 - Г. При критическом давлении
4. Лед, вода и насыщенный водяной пар находятся при температуре 0°C . Наибольшая удельная (единицы массы вещества) внутренняя энергия ...
 - А. У льда
 - Б. У воды
 - В. У пара
 - Г. У всех одинакова
5. Соленая вода при нормальном атмосферном давлении ...
 - А. Кипит при температуре 100°C
 - Б. Кипит при температуре выше 100°C
 - В. Кипит при температуре ниже 100°C
 - Г. Не кипит ни при какой температуре
6. Можно ли вскипятить воду в бумажном стакане при нормальном атмосферном давлении? Если можно, то как?
 - А. Поставить стакан на горячую электрическую плиту
 - Б. Поставить стакан на тлеющие угли
 - В. Держать стакан над открытым огнем
 - Г. Это сделать невозможно
7. Разработаны самоохлаждающиеся банки для прохладительных напитков. В банку вмонтирована капсула с некоторой жидкостью. Если в жаркий день раздавить капсулу, то за минуту температура напитка понижается на $20 \div 25^{\circ}\text{C}$. Это связано с тем, что жидкость в капсуле ...
 - А. Закипает при температуре выше температуры окружающей среды
 - Б. Закипает при температуре ниже температуры окружающей среды
 - В. Имеет очень низкую температуру
 - Г. Затвердевает

8. «Молоко в горшке быстро закипает – к ненастью!». Почему?
- Атмосферное давление повышается – идет циклон
 - Атмосферное давление понижается – идет циклон
 - Атмосферное давление повышается – идет антициклон
 - Атмосферное давление понижается – идет антициклон
9. При использовании кастрюли-«скороварки» пища готовится быстрее, так как ...
- Давление под крышкой увеличивается и повышается температура кипения
 - Давление под крышкой увеличивается и понижается температура кипения
 - Давление под крышкой уменьшается и повышается температура кипения
 - Давление под крышкой уменьшается и понижается температура кипения
10. В помещении при температуре 25°C очень высокая влажность воздуха. Как изменится влажность в помещении, если открыть окно, а на улице холодно и идет дождь?
- Повысится
 - Понизится
 - Не изменится
 - Ответ не однозначен
11. Появление ледяных узоров на оконных стеклах в зимнее время объясняется ...
- Кристаллизацией вещества
 - Конденсацией вещества
 - Сублимацией вещества
 - Десублимацией вещества
12. Твердая углекислота, несмотря на свою очень низкую температуру плавления при нормальном атмосферном давлении (около -78°C), может быть безопасно положена на ладонь. Если кусок углекислоты сжать между пальцами, то ...
- Произойдет обморожение
 - Произойдет ожог
 - Углекислота растает
 - Ничего не произойдет
13. Применяемый для охлаждения продуктов сухой лед (твердая углекислота) при нормальных условиях не плавится (не превращается в жидкость), так как его ...
- Температура плавления больше 0°C
 - Температура сублимации больше 0°C
 - Температура плавления меньше 0°C
 - Температура сублимации меньше 0°C
14. При 0°C и нормальном атмосферном давлении удельная теплота сублимации льда равна $q_{\text{субл}} = 2,84$ МДж/кг, а удельная теплота парообразования воды $q_{\text{пар}} = 2,5$ МДж/кг. Какова при этих условиях удельная теплота плавления льда?
- $q_{\text{пл}} = 0,17$ МДж/кг
 - $q_{\text{пл}} = 0,34$ МДж/кг
 - $q_{\text{пл}} = 2,67$ МДж/кг
 - $q_{\text{пл}} = 5,34$ МДж/кг
15. Непрерывный переход вещества возможен без фазового перехода ...
- Из жидкого состояния в газообразное и обратно
 - Из твердого состояния в жидкое и обратно
 - Из твердого состояния в газообразное и обратно
 - Из твердого и жидкого состояния в газообразное и обратно

16. Температура кипения жидкостей с увеличением внешнего давления ...

- А. Не изменяется
- Б. Увеличивается
- В. Уменьшается
- Г. Может как увеличиваться, так и уменьшаться

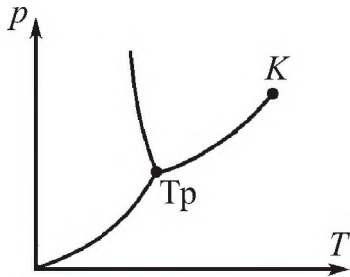


Рис. к тесту №17

17. На рисунке представлена диаграмма состояния некоторого вещества. Судя по ходу кривой плавления, можно заключить, что с повышением внешнего давления температура плавления вещества ...

- А. Не изменяется
- Б. Увеличивается
- В. Уменьшается
- Г. Может как увеличиваться, так и уменьшаться

18. На диаграмме состояния кривая плавления заканчивается ...

- А. В критической точке
- Б. В тройной точке
- В. На бесконечности
- Г. В точке, где давление и абсолютная температура равны нулю

19. Вблизи тройной точки на диаграмме состояния производная от равновесного давления по температуре (dp/dT) на кривой плавления положительна ...

- А. Для всех веществ
- Б. Для веществ, у которых удельный объем твердой фазы больше удельного объема жидкой фазы
- В. Для веществ, у которых удельный объем твердой фазы меньше удельного объема жидкой фазы
- Г. Ни для каких веществ

20. Вещество находится в газообразном состоянии при давлении немного выше давления в тройной точке. При изобарическом охлаждении ...

- А. Вещество перейдет в жидкую фазу
- Б. Вещество перейдет в твердую фазу
- В. Вещество сначала перейдет в жидкую фазу, затем затвердеет
- Г. Вещество сначала затвердеет, затем перейдет в жидкую фазу

21. Вещество находится в твердом состоянии при давлении немного ниже давления в тройной точке. При изобарическом нагревании ...

- А. Вещество перейдет в жидкую фазу
- Б. Вещество перейдет в газообразную фазу
- В. Вещество сначала перейдет в жидкую фазу, затем в газообразную фазу
- Г. Вещество сначала перейдет в газообразную фазу, затем в жидкую фазу

22. Для некоторого вещества вблизи тройной точки на диаграмме состояния производная от равновесного давления по температуре (dp/dT) на кривой плавления отрицательна. Вещество находится в жидком состоянии при температуре немного ниже температуры тройной точки. При изотермическом понижении давления ...

- А. Вещество перейдет в газообразную фазу
 Б. Вещество перейдет в твердую фазу
 В. Вещество сначала перейдет в газообразную фазу, затем затвердеет
 Г. Вещество сначала затвердеет, затем перейдет в газообразную фазу
- 23.** Для некоторого вещества вблизи тройной точки на диаграмме состояния производная от равновесного давления по температуре (dp/dT) на кривой плавления положительна. Вещество находится в газообразном состоянии при температуре немного выше температуры тройной точки. При изотермическом повышении давления ...
- А. Вещество перейдет в жидкую фазу
 Б. Вещество перейдет в твердую фазу
 В. Вещество сначала перейдет в жидкую фазу, затем затвердеет
 Г. Вещество сначала затвердеет, затем перейдет в жидкую фазу
- 24.** Давление углекислоты в тройной точке $p_{\text{тр}} = 5,11$ атм. Поэтому при нормальном атмосферном давлении ...
- А. Твердая углекислота плавится
 Б. Твердая углекислота сублимирует
 В. Углекислота может существовать только в жидком состоянии
 Г. Углекислота может существовать только в твердом состоянии
- 25.** Температура и давление воды в тройной точке $T_{\text{тр}} = 273,16$ К и $p_{\text{тр}} = 609$ Па. Молярная масса воды $\mu = 0,018$ кг/моль. Удельный объем насыщенного водяного пара в тройной точке ...
- А. $V_{\text{п уд}} = 207,1$ м³/кг Б. $V_{\text{п уд}} = 462,7$ м³/кг
 В. $V_{\text{п уд}} = 24,9$ м³/кг Г. $V_{\text{п уд}} = 97,16$ л/кг

Ответы к задачам

- 9.1. $p_4 = p_1 \frac{V_1}{V_4} \frac{T_3}{T_1} = 692$ кПа. 9.2. Увеличилось в $n = V_2/V_1 = 2$ раза.
- 9.3. $p_{\min} = 2 \nu R \sqrt{\alpha T_0}$; $T = 2 T_0$; $V = \sqrt{T_0/\alpha}$.
- 9.4. $T_2 = \sqrt{T_1 T_3} \approx 346$ К. 9.5. $\rho = \frac{p_0 \mu_2}{R T_0} - \frac{n_1 (\mu_2 - \mu_1)}{N_A} \approx 0,6$ кг/м³.
- 9.6. $p = \frac{1}{3} (p_1 + p_2 + p_3) = 2$ атм. 9.7. $\frac{V_1}{V_2} \approx 1,86$.
- 9.8. $m_{\min} = \frac{\sqrt{p_0^2 + 4 \rho g p_0 h} - p_0}{2 g} S \approx 1,15$ кг.
- 9.9. $\delta = \frac{R T}{R T V / (V - b) - \nu a / V} - 1 \approx 0,24$. 9.10. В 5 раз.
- 10.1. $\sqrt{\langle v_x^2 \rangle} = \sqrt{\frac{R T}{\mu}} \approx 911,6$ м/с. 10.2. $\varepsilon_{\text{н.в}} = \frac{1}{2} k T$.
- 10.3. $\frac{\Delta N}{N} = \delta \left\{ \frac{2}{\pi e} \right\}^{1/2} \approx 0,0048 = 0,48\%$.
- 10.4. $\Delta N = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \nu N_A \frac{u^3}{3} \approx 4,5 \cdot 10^{17}$, где $u = 0,01$.
- 10.5. $\frac{\Delta N}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} u \exp(-u^2) + 1 - \text{erf}(u) \approx 0,58$, где $u = \nu \sqrt{\frac{\mu}{2 R T}} \approx 1$.
- 10.6. $\frac{\Delta N}{N} = \frac{4}{3 \sqrt{\pi}} t^{3/2} \approx 7,5 \cdot 10^{-4}$, где $t = \varepsilon / \varepsilon_{\text{н.в}} = 0,01$.
- 10.7. $\frac{\Delta N}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{t} \exp(-t) + 1 - \text{erf}(\sqrt{t}) \approx 2,27 \cdot 10^{-3}$, где $t = \varepsilon / (k T) \approx 7,2$.
- 10.8. $h = \frac{k T \ln(n_2/n_1)}{(m_2 - m_1) g}$. 10.9. $a = -\frac{R T \ln(1 - \delta)}{\mu l} \approx 68,6$ м/с².
- 10.10. $r_{\text{н.в}} = \sqrt{\frac{k T}{\alpha}}$.
- 11.1. $C = 2 R \approx 16,62$ Дж/(моль·К). 11.2. $Q = \nu R \Delta T \frac{2 - \gamma}{\gamma - 1}$.
- 11.3. 1) $\Delta U = \frac{\nu R T_0}{\gamma - 1} (1 - n^{\gamma-1})$; 2) $A = \nu R T_0 \left\{ \frac{n^{\gamma-1} - 1}{\gamma - 1} - \ln n \right\}$; 3) $Q = -\nu R T_0 \ln n$.
- 11.4. $T_2 = n^{\gamma-1} T_1 \approx 396$ К, где $\gamma = \frac{7}{5}$.
- 11.5. $A = \frac{\nu R \Delta T}{n - 1} \approx 432$ Дж; $Q = \nu R \Delta T \frac{\gamma - n}{(\gamma - 1)(n - 1)} \approx 108$ Дж, где $\gamma = \frac{5}{3}$.
- 11.6. $T \exp\left\{ \frac{R}{\alpha V} \right\} = \text{const}$.
- 11.7. $p = \frac{(\nu_1 T_1 + \nu_2 T_2) R}{V_1 + V_2} \approx 3 \cdot 10^5$ Па; $T = \frac{\nu_1 T_1 + \nu_2 T_2}{\nu_1 + \nu_2} \approx 360$ К.

- 11.8. $A = \nu R T_0 (n - 1 - \ln n)$. 11.9. $\Delta T = \frac{2 a m (V_1 - V_2)}{5 \mu R V_1 V_2} \approx -2,1 \text{ К.}$
- 11.10. $\Delta T = -\frac{\nu a V_2 (\gamma - 1)}{R V_1 (V_1 + V_2)} \approx -3 \text{ К, где } \gamma = 7/5$.
- 12.1. $\eta = 3/22 \approx 13,6\%$. 12.2. $\eta = 1 - \frac{\ln n}{n - 1}$.
- 12.3. $\eta = \frac{(\gamma - 1)(k - 1) \ln n}{(\gamma - 1) k \ln n + \gamma (k - 1)}$. 12.4. $\eta = 1 - n^{1-\gamma}$.
- 12.5. $\eta = 1 - n^{(1-\gamma)/\gamma}$. 12.6. $\kappa = \frac{1 - \eta}{\eta} = 3$.
- 12.7. $\Delta S = \nu R \ln n \approx 11,5 \text{ Дж/К.}$
- 12.8. $\Delta S = \frac{\nu (\gamma + 1) R}{\gamma - 1} \ln n \approx 46 \text{ Дж/К, где } \gamma = 5/3$.
- 12.9. $\eta = \frac{n - 1}{2n}$. 12.10. $\Delta S = \nu R \ln \frac{V_2 - \nu b}{V_1 - \nu b}$.
- 13.1. В $\frac{1}{\sqrt{2} \pi d_{\text{эфф}}^2} \left(\frac{k T}{p} \right)^{2/3} \approx 18 \text{ раз.}$ 13.2. $\eta = e^{-1} - e^{-2} \approx 0,23$.
- 13.3. $\kappa = \kappa_1 \kappa_2 \frac{l_1 + l_2}{\kappa_2 l_1 + \kappa_1 l_2}$.
- 13.4. $Q = \frac{5}{3\sqrt{2}} \frac{k \sqrt{R} (T_1 + T_2)^{3/2}}{\pi^{3/2} l d_{\text{эфф}}^2 \sqrt{\mu}} S \Delta t \approx 24 \text{ кДж.}$
- 13.5. $T_x = T_1 (T_2/T_1)^{x/l}$, где расстояние x отсчитывается от конца стержня с температурой T_1 .
- 13.6. $T = T_1 + \frac{T_2 - T_1}{1/R_1 + 1/R_2} \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{r} \right)$. 13.7. $\lambda = 3 D \sqrt{\frac{\pi \mu}{8 R T}} \approx 1,34 \cdot 10^{-7} \text{ м.}$
- 13.8. $F = \frac{2 \lambda p \nu \Delta S}{3 l} \sqrt{\frac{2 \mu}{\pi R T}} \approx 7,72 \cdot 10^{-7} \text{ Н.}$
- 13.9. $M(\bar{F}_{\text{тр}}) = \frac{k \omega}{3 d_{\text{эфф}}^2 h} \sqrt{\frac{\mu T}{\pi R}} r^4$.
- 13.10. $M_1(\bar{F}_{\text{тр}}) = \frac{4 \omega}{3 d_{\text{эфф}}^2} \sqrt{\frac{\mu k T}{\pi N_A} \frac{R^3}{\Delta R}} \approx 2,35 \cdot 10^{-8} \text{ Н}\cdot\text{м.}$
- 14.1. 1) $A = p_{\text{нас}} (V_2 - V_1) = 9,98 \text{ кДж;}$ 2) $Q = q m = 15 \text{ кДж;}$
3) $\Delta U = q m - p_{\text{нас}} (V_2 - V_1) = 5,02 \text{ кДж.}$
- 14.2. $q \approx \frac{T \Delta p \Delta V_{\text{уд}}}{\Delta T} \approx 190 \text{ кДж/кг.}$
- 14.3. $\frac{\Delta m}{m} = \frac{T_0}{T_0 + \Delta T} \exp \left\{ \frac{q \mu \Delta T}{R T_0 (T_0 + \Delta T)} \right\} - 1 \approx \frac{q \mu \Delta T}{R T_0^2} \approx 0,053 = 5,3\%$.
- 14.4. $q = \frac{R}{\mu} \frac{T_0 T}{T_0 - T} \ln \left(\frac{p_0}{p} \right) \approx 2,83 \text{ МДж/кг.}$

$$14.5. p = p_0 (T/T_0)^{-\alpha \mu/R} \exp \left\{ \frac{\mu q_0 (T - T_0)}{R T T_0} \right\}.$$

$$14.6. C = \frac{R \gamma}{\gamma - 1} - \frac{q \mu}{T} \approx -75 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

$$14.7. \Delta S = \frac{q_1 m}{T_1} + c m \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + \frac{q_2 m}{T_2} \approx 8,6 \text{ кДж}/\text{К}.$$

$$14.8. \text{ Уменьшится на } \Delta T = v \mu \frac{\Delta p}{\Delta S} \frac{\rho_{\text{в}} - \rho_{\text{л}}}{\rho_{\text{л}} \rho_{\text{в}}} \approx 0,009 \text{ К}.$$

$$14.9. \text{ Увеличится на } \Delta p = p_1 \left(1 - \exp \left\{ \frac{\Delta S (T_2 - T_1)}{v R T_2} \right\} \right) \approx 3,4 \cdot 10^{-2} \text{ мм рт. ст.}$$

$$14.10. T_{\text{тр}} \approx 216 \text{ К}; p_{\text{тр}} \approx 5,14 \text{ атм}.$$

Ответы к тестам

№ задания	§9	§10	§11	§12	§13	§14
1	А	400	Г	А	А	В
2	В	Б	В	А	Б	А
3	2	Г	А	800	А	Б
4	А	В	Б	48	Б	В
5	Г	Г	А	В	2	Б
6	А	В	В	10	Г	В
7	Б	414	В	Б	А	Б
8	А	В	400	2	2	Б
9	Б	А	Б	Г	Б	А
10	Г	Б	В	50	Б	Б
11	Б	В	Б	А	Б	Г
12	В	Б	Г	60	2	А
13	А	В	Б	50	В	Г
14	Б	Г	200	Б	А	Б
15	Б	Г	В	125	А	А
16	80	414	300	Б	4	Б
17	200	2	А	9	В	В
18	А	Б	Б	Г	Г	В
19	1200	Б	3	Б	А	В
20	Г	Б	Б	А	А	В
21	А	В	4	Б	2	Б
22	В	А	А	В	А	Г
23	А	А	Б	Б	А	В
24	Г	8	Б	50	Г	Б
25	1,5	А	А	Г	А	А

Библиографический список

1. Иродов И. Е. Физика макросистем. Основные законы. – М.: Наука, 2001.
2. Савельев И. В. Курс общей физики. Т. 1. Механика. Молекулярная физика. – М.: Наука, 1986.
3. Сивухин Д. В. Общий курс физики. Т. 2. Термодинамика и молекулярная физика. – М.: Наука, 1990.
4. Иродов И. Е. Задачи по общей физике. – М.: Наука, 2002.
5. Гинзбург В. Л., Левин Л. М., Сивухин Д. В., Яковлев И. А. Сборник задач по общему курсу физики. Термодинамика и молекулярная физика. Т. 2/ Под ред. Д. В. Сивухина. – М.: Физматлит, 2006.
6. Чертов А. Г., Воробьев А. А. Задачник по физике. – М.: Высшая школа, 1988.
7. Волькенштейн В. С. Сборник задач по общему курсу физики. – СПб.: СпецЛит, 2002.
8. Лаушкина Л. А., Солохина Г. Э., Черкасова М. В. Практический курс физики. Молекулярная физика и термодинамика/ Под ред. Г. Г. Спирина. – М.: ВВИА им. Н. Е. Жуковского, 2008.
9. Анисимов В. М., Лаушкина Л. А., Третьякова О. Н. Физика в задачах/ Под ред. О. Н. Третьяковой. 4-е изд. – М.: Вузовская книга, 2012.
10. Демков В. П., Третьякова О. Н. Физика. Теория. Методика. Задачи. – М.: Высшая школа, 2001.
11. Демков В. П., Третьякова О. Н. Физика. Молекулярная физика. Тепловые явления. Электричество и магнетизм. 5-е изд., перераб. – М.: Изд-во МАИ, 2006.
12. Турчина Н. В., Рудакова Л. И., Суров О. И. и др. 3800 задач по физике. – М.: Дрофа, 2000.
13. Демков В. П., Суров О. И. Физика. Механика. Кинематика. Динамика. Законы сохранения. – М.: Изд-во МАИ, 2017.
14. Демков В. П., Суров О. И. Физика. Механика. Вращательное движение. Механические колебания и волны. Специальная теория относительности. – М.: Изд-во МАИ, 2018.

Оглавление

Введение	3
§9. Молекулярно-кинетическая теория	4
9.1. Масса и размеры молекул. Количество вещества	4
9.2. Абсолютная температура. Макроскопические параметры состояния	5
9.3. Основное уравнение кинетической теории идеального газа. Уравнение состояния идеального газа	8
9.4. Реальный газ. Уравнение Ван-дер-Ваальса	11
Краткие выводы	14
Вопросы для самоконтроля и повторения	15
Задачи	16
Задачи для самостоятельного решения	25
Тесты	26
§10. Статистическая физика	29
10.1. Распределение Максвелла по компонентам скоростей молекул	31
10.2. Распределение Максвелла по модулю скорости молекул	35
10.3. Распределение Максвелла по кинетической энергии поступательного движения молекул	36
10.4. Средние скорости молекул	37
10.5. Барометрическая формула	38
10.6. Распределение Больцмана	40
10.7. Распределение Максвелла – Больцмана	41
10.8. Теорема о равномерном распределении энергии по степеням свободы	42
Краткие выводы	43
Вопросы для самоконтроля и повторения	45
Задачи	45
Задачи для самостоятельного решения	54
Тесты	55
§11. Первое начало термодинамики	59
11.1. Работа при изменении объема	60
11.2. Внутренняя энергия и теплоемкость	62
11.3. Адиабатический процесс	65
11.4. Политропический процесс	67
Краткие выводы	67
Вопросы для самоконтроля и повторения	69
Задачи	69
Задачи для самостоятельного решения	78
Тесты	79

§12. Второе начало термодинамики.	82
12.1. Формулировки второго начала термодинамики.	83
12.2. Тепловые машины.	84
12.3. Цикл Карно	85
12.4. Энтропия	87
12.5. Теоремы Карно	91
Краткие выводы	92
Вопросы для самоконтроля и повторения	94
Задачи	94
Задачи для самостоятельного решения	103
Тесты.	104
§13. Явления переноса.	107
13.1. Теплопроводность	108
13.2. Диффузия	108
13.3. Внутреннее трение (вязкость)	109
13.4. Средняя длина свободного пробега молекул газа.	110
13.5. Явления переноса с микроскопической точки зрения	112
Краткие выводы	115
Вопросы для самоконтроля и повторения.	116
Задачи	116
Задачи для самостоятельного решения	125
Тесты.	126
§14. Фазовые превращения	129
14.1. Диаграмма состояния. Тройная точка.	131
14.2. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса	133
Краткие выводы	134
Вопросы для самоконтроля и повторения.	135
Задачи	136
Задачи для самостоятельного решения	144
Тесты.	146
Ответы к задачам	150
Ответы к тестам	152
Библиографический список.	153

Тем. план 2019, ч. 2, поз. 13

Демков Владимир Павлович
Суров Олег Иванович
Ципенко Антон Владимирович

ФИЗИКА
МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА
ТЕПЛОВЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Редактор *М.С. Винниченко*
Компьютерная верстка *В.П. Демкова*

Подписано в печать 14.08.2019.
Бумага писчая. Формат 60x84 1/16. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 9,07. Уч.-изд. л. 9,75. Тираж 500 экз.
Зак. 1023/720.

Издательство МАИ
(МАИ), Волоколамское ш., д. 4, Москва, А-80, ГСП-3 125993

Отпечатано с готового оригинал-макета

Типография Издательства МАИ
(МАИ), Волоколамское ш., д. 4, Москва, А-80, ГСП-3 125993