

УДК 539.1+536
P27

Рецензент
д-р техн. наук, проф. *К.Л. Косырев*
(председатель НМСН *Металлургия*)

Рахштадт Ю.А.

P27 Физика. Молекулярная физика и термодинамика: Учеб. пособие. Ч. 2. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2009. – 126 с.

Учебное пособие состоит из пяти частей, соответствующих пяти разделам курса физики. Во второй части «Молекулярная физика и термодинамика» излагаются основы статистической физики и термодинамики, даются основные закономерности явлений переноса, рассматриваются законы термодинамики, понятие энтропии.

Предназначено для студентов очной и заочной форм обучения по направлению «Металлургия».

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|-----|
| Глава 5. Основы молекулярной физики..... | 4 |
| 5.1. Молекулярно-кинетическая теория..... | 5 |
| 5.2. Термодинамические распределения..... | 11 |
| Контрольные вопросы..... | 36 |
| Примеры решения задач..... | 38 |
| Глава 6. Основы классической термодинамики..... | 46 |
| 6.1. Первое начало термодинамики..... | 46 |
| 6.2. Политропические процессы..... | 58 |
| 6.3. Второе и третье начала термодинамики..... | 65 |
| Контрольные вопросы..... | 85 |
| Примеры решения задач..... | 87 |
| Глава 7. Реальные газы..... | 100 |
| 7.1. Уравнение Ван-дер-Ваальса..... | 100 |
| 7.2. Экспериментальные изотермы реального газа. Фазовый переход газ-жидкость..... | 106 |
| Контрольные вопросы..... | 111 |
| Домашние задания..... | 112 |
| Приложения..... | 127 |
| Библиографический список..... | 129 |

Глава 5. ОСНОВЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФИЗИКИ

Молекулярная физика изучает состояние и поведение макроскопических объектов при внешних воздействиях (нагревании, деформации, действии электромагнитного поля), процессы переноса (теплопроводность, вязкость, диффузию), фазовые превращения (кристаллизацию, плавление, испарение и т.д.). Макроскопические объекты – это объекты, состоящие из большого числа частиц (молекул или атомов).

Молекулярно-кинетическая теория. *Молекулярно-кинетическая теория (МКТ)* основана на *статистическом методе*, поэтому иногда ее называют *статистической физикой*. МКТ изучает *микроскопическую структуру макроскопических объектов*. В соответствии с этими представлениями все тела состоят из молекул и атомов, которые находятся в постоянном движении и взаимодействуют друг с другом. В дальнейшем молекулы и атомы будем называть просто частицами. Движение и взаимодействие частиц подчиняются законам квантовой механики, но для широкого класса задач оказывается вполне применимым классический подход, когда движение и взаимодействие частиц определяются законами классической механики Ньютона. Задачей МКТ является не описание движения *отдельных* частиц, а определение макроскопических параметров системы, таких как масса, объем, давление, температура и т.п. Эти параметры относятся ко всей системе в целом и их можно измерить макроскопическими приборами. В результате таких измерений всегда регистрируются средние значения макроскопических параметров, которые являются результатом взаимодействия прибора с большим числом частиц. Поставленная задача решается на основе статистических методов.

Термодинамика. Термодинамика основана на термодинамическом методе изучения макроскопических объектов как сплошной среды, не имеющей внутренней структуры.

Великий физик XX века А. Эйнштейн утверждал, что «...термодинамика – это единственная наука, относительно которой я глубоко убежден, что в достоверности ее основных положений она никогда не будет опровергнута...».

Главное содержание термодинамики – это описание превращения теплоты в работу и обратного превращения механической работы в теплоту. В основе термодинамики лежат несколько фундаменталь-

ных законов (*начал*), которые обобщают экспериментальные данные и выполняются независимо от конкретной природы макроскопической системы.

Обосновать эти законы и определить границы применимости термодинамики позволяет МКТ.

5.1. Молекулярно-кинетическая теория

5.1.1. Характерные масштабы величин в МКТ

5.1.1.1. Масса и размер молекул

Массы атомов и молекул неорганических веществ составляют величины порядка 10^{-26} кг. Размер d атомов и неорганических молекул составляет величину порядка 10^{-10} м (1 Å).

Органические молекулы могут состоять из сотен атомов и имеют значительно большие по сравнению с неорганическими молекулами размеры и массу.

5.1.1.2. Количество вещества

Макроскопическая система должна содержать число частиц, сравнимое с *числом Авогадро*, чтобы ее можно было рассматривать в рамках статистической физики.

Число Авогадро называется число атомов, содержащихся в 12 граммах углерода, –

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23}. \quad (5.1)$$

Отношение числа молекул N в макрообъекте к числу Авогадро N_A называют *количеством вещества*:

$$\nu = \frac{N}{N_A}. \quad (5.2)$$

В качестве единицы количества вещества используется *моль*, т.е. количество вещества, которое содержит столько же частиц (атомов, молекул), сколько атомов содержится в 12 граммах углерода. Поэтому размерность числа Авогадро – моль⁻¹.

Масса одного моля вещества называется *молярной массой* μ . Молярная масса μ связана с массой одной ($N = 1$) молекулы m_0 соотношением

$$\mu = m_0 N_A \quad (5.3)$$

и измеряется в кг/моль.

Если m – масса всего вещества, то количество вещества ν в молях равно

$$\nu = \frac{m}{\mu}. \quad (5.4)$$

Объем одного моля газа (V_1) при нормальных условиях¹ составляет $22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$. Поэтому число молей газа, содержащихся в объеме V , можно записать и так:

$$\nu = \frac{V}{V_1}.$$

5.1.1.3. Расстояние между молекулами в газах, жидкостях и твердых телах

Это расстояние можно оценить, зная плотность вещества ρ и молярную массу μ . Концентрация n – число частиц в единице объема, связана с плотностью, молярной массой и числом Авогадро соотношением

$$n = \frac{\rho N_A}{\mu}, \quad (5.5)$$

где ρ – плотность вещества, $\rho = \frac{m}{V}$.

Величина, обратная концентрации, –

$$1/n = V_0,$$

есть объем, приходящийся на одну частицу, а расстояние между частицами $a \sim \sqrt[3]{V_0}$, таким образом, расстояние между частицами

$$a \sim \sqrt[3]{\frac{\mu}{\rho N_A}}. \quad (5.6)$$

¹ Давление $P_0 = 1,013 \cdot 10^5$ Па; температура $T_0 = 273$ К.

Для жидкостей и твердых тел плотность слабо зависит от температуры и давления, поэтому a является практически постоянной величиной и примерно равна 10^{-10} м, т.е. расстояние между молекулами порядка размеров самих молекул.

Плотность газа сильно зависит от давления и температуры. При нормальных условиях (давление 10^5 Па, температура 273 К) плотность воздуха составляет примерно 1 кг/м^3 , молярная масса воздуха $0,029 \text{ кг/моль}$, тогда оценка a по формуле (5.6) дает значение $a \approx 10^{-9} \dots 10^{-8}$ м. Таким образом, в газах расстояние между молекулами много больше размеров самих молекул.

5.1.1.4. Газокинетические параметры

Средняя длина свободного пробега $\langle \lambda \rangle$ – среднее расстояние, пробегаемое молекулой газа между двумя последовательными столкновениями, – определяется формулой

$$\langle \lambda \rangle = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \sigma n}. \quad (5.7)$$

В этой формуле величина $\sigma = \pi d^2$ – площадь *эффективного поперечного сечения соударения молекул*. Принято считать, что рассматриваемая молекула столкнется только с теми молекулами, центры которых лежат в цилиндре, площадь основания которого имеет радиус d , равный удвоенному радиусу молекулы (рис. 5.1).

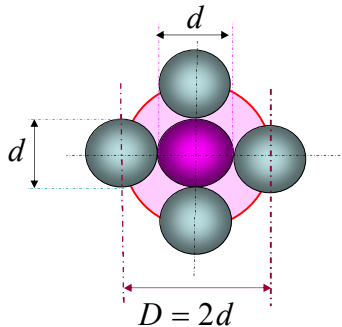


Рис. 5.1. К определению понятия эффективного поперечного сечения молекулы

При нормальных условиях (см. пример 5.4) $\langle \lambda \rangle \sim 10^{-7} \dots 10^{-8}$ м, т.е. длина свободного пробега значительно больше расстояния между молекулами.

Среднее время свободного пробега τ – время между двумя последовательными столкновениями – зависит от средней скорости² $\langle v \rangle$ молекул и λ :

$$\tau = \frac{\langle \lambda \rangle}{\langle v \rangle}. \quad (5.8)$$

Среднее число столкновений одной молекулы в единицу времени

$$z = 1/\tau. \quad (5.9)$$

Средние скорости молекул зависят от температуры газа, соответствующие выражения приводятся в 5.2.2.

5.1.2. Давление идеального газа

Давление газа на стенку сосуда является результатом столкновений с ней молекул газа. Каждая молекула при столкновении передает стенке определенный импульс, следовательно, воздействует на стенку с некоторой силой. Отношение этой силы к площади поверхности и даст величину давления, оказываемого газом на стенку. Получить значение этого давления можно достаточно простым методом, если считать удары молекул о стенку абсолютно упругими (т.е. величина скорости молекулы до и после соударения одинакова, угол падения равен углу отражения).

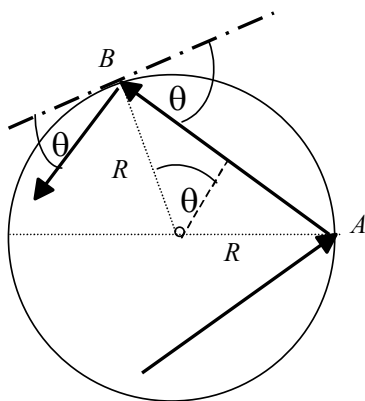


Рис. 5.2. Соударение молекулы со стенкой

² О понятии средней скорости см. 5.2.2, формула (5.28).

Пусть одна молекула движется прямолинейно и равномерно с некоторой скоростью v , ударяется о стенку сосуда и отскакивает от нее под углом, равным углу падения (рис. 5.2). Проходя хорды одинаковой длины (например, AB) от одного удара об стенку до другого удара за время

$$dt = \frac{2R \sin \theta}{v_1},$$

молекула наносит стенке сосуда за 1 с число ударов

$$z = \frac{1}{dt} = \frac{v_1}{2R \sin \theta}. \tag{5.10}$$

При каждом ударе импульс молекулы (рис. 5.3) меняется на

$$\begin{aligned} d\vec{p}_1 &= \vec{p}'_1 - \vec{p}_1; \\ |d\vec{p}_1| &= 2p_1 \sin \theta = 2m_0 v_1 \sin \theta, \end{aligned}$$

где m_0 – масса одной молекулы.

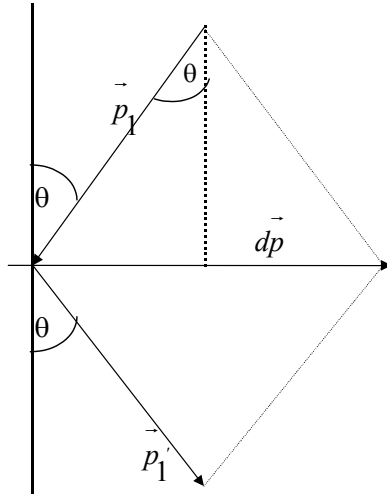


Рис. 5.3. Изменение импульса молекулы при соударении со стенкой

Изменение импульса при каждом ударе молекулы о стенку дает свой вклад в общую силу давления газа. В соответствии с основным законом механики можно принять, что сила давления есть не что

иное, как изменение импульса *одной* молекулы, происходящее за одну секунду:

$$\left| \frac{d\vec{p}_1}{dt} \right| = z \cdot 2m_0 v_1 \sin \theta = \frac{2m_0 v_1 \sin \theta v_1}{2R \sin \theta} = \frac{m_0 v_1^2}{R}. \quad (5.11)$$

Для всех молекул изменение импульса за одну секунду

$$\left| \frac{d\vec{p}}{dt} \right| = \frac{m_0 (v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 + \dots)}{R} = |\vec{F}| \quad (5.12)$$

есть сила давления на стенки сосуда.

Пусть в газе содержится N молекул, тогда можно ввести в рассмотрение средний квадрат скорости молекулы³, который определяется формулой

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

Выражение для силы давления в этом случае можно записать кратко:

$$|\vec{F}| = \frac{m_0}{R} N \cdot \langle v^2 \rangle. \quad (5.13)$$

Давление молекул на стенки сферического сосуда площадью $4\pi R^2$ равно

$$P = \frac{F}{S} = \frac{\frac{m_0}{R} N \cdot \langle v^2 \rangle}{4\pi R^2} = \frac{m_0 N \cdot \langle v^2 \rangle}{4\pi R^3}.$$

Заменив $4\pi R^3$ на $3V$ (утроенный объем сферического сосуда), получим следующую формулу:

$$P = \frac{m_0 N \cdot \langle v^2 \rangle}{3V} = \frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{3} n = \frac{2}{3} n \langle \varepsilon_{\text{кин}} \rangle, \quad (5.14)$$

где $\langle \varepsilon_{\text{кин}} \rangle$ – средняя кинетическая энергия поступательного движения молекулы, определяемая выражением

³ Понятие среднего значения квадрата скорости и средней квадратичной скорости см. в 5.2.2.

$$\langle \varepsilon_{\text{кин}} \rangle = \frac{1}{2} m_0 \langle v^2 \rangle. \quad (5.15)$$

Итак, давление газа пропорционально числу молекул газа и среднему значению кинетической энергии поступательного движения молекулы газа.

Уравнение

$$P = \frac{2}{3} n \langle \varepsilon_{\text{кин}} \rangle \quad (5.16)$$

называется *основным уравнением МКТ*.

5.2. Термодинамические распределения

Введение. Дискретная случайная величина. Понятие вероятности

Рассмотрим понятие вероятности на простом примере.

Пусть в коробке перемешаны белые и черные шары, которые ничем не отличаются друг от друга, кроме цвета. Для простоты будем считать, что число белых шаров N_1 равно числу черных шаров N_2 , а общее число шаров – N . Если наугад брать из коробки шар, фиксировать его цвет, затем возвращать шар в коробку и вновь повторять опыт, то можно убедиться, что при достаточно большом числе опытов N_0 примерно в половине случаев появляется белый шар, а примерно в половине случаев – черный. Появление шара определенного цвета – случайный процесс, а цвет шара – случайная величина, которая в этом примере принимает два определенных значения, это *дискретная случайная величина*. Таким образом, если $N_Б$ и $N_Ч$ – число опытов, в которых появлялись соответственно белые и черные шары, то $\frac{N_Б}{N_0} \approx \frac{N_Ч}{N_0} \approx \frac{1}{2}$. В пределе при $N_0 \rightarrow \infty$ эти отношения будут точно равны $1/2$. Величина $1/2$ является вероятностью появления белого или черного шара в данном опыте.

Эту вероятность можно найти и по-другому. Вероятность W_1 появления белого шара или вероятность W_2 появления черного шара можно определить как отношение числа шаров соответствующего цвета к общему числу шаров:

$$W_{1,2} = \frac{N_{1,2}}{N};$$

при этом

$$W_1 + W_2 = 1. \quad (5.17)$$

Приведенные формулы справедливы и в случае, когда дискретная случайная величина может принимать не два, а любое число значений: сумма вероятностей всегда равна единице – «условие нормировки».

5.2.1. Распределение молекул по скоростям и кинетическим энергиям – распределения Максвелла

Опыт показывает, что скорости молекул газа, который находится в равновесном состоянии, могут иметь самые разные значения – и очень большие, и близкие к нулю. Скорость молекул может принимать любые значения от 0 до некоторого значения v_{\max} . Это происходит вследствие многочисленных случайных столкновений молекул друг с другом и обмена энергиями. Скорость молекулы – непрерывная случайная величина. Но неправомерно ставить вопрос, какова вероятность того, что скорость молекулы равна, например, 110,25 м/с. Если бы была возможность одновременно и совершенно точно измерить скорости всех молекул в данном объеме газа, то среди них не нашлось бы молекулы точно с такой скоростью, но были бы молекулы со скоростями, близкими к этому значению. Таким образом, можно говорить лишь о вероятности ΔW_v того, что величина скорости молекулы лежит в некотором интервале $[v; v + \Delta v]$. Эту вероятность можно определить так же, как это делалось в предыдущем примере с шарами:

$$\Delta W_v = \frac{\Delta N_v}{N}, \quad (5.18)$$

где ΔN_v – число молекул, величина скорости которых лежит в указанном выше интервале;

N – общее число молекул газа.

Очевидно, что ΔW_v должна зависеть от величины Δv (чем больше Δv , тем большее число молекул имеют скорости, попадающие в этот интервал) и от самого значения скорости v .

Отложим интервал возможных значений скорости $[0; v_{\max}]$ на оси абсцисс. Разобьем весь интервал на отрезки, шириной Δv . На этих отрезках построим столбики, высота которых равна $\frac{\Delta N_v}{N \cdot \Delta v}$, что представляет собой плотность вероятности $w(v)$ нахождения молекул в интервале скоростей $(v; v + \Delta v)$. Полученная столбчатая диаграмма называется *гистограммой* (рис. 5.4), она дает наглядное представление о распределении молекул по скоростям. Площадь каждого столбика будет равна ΔW_v . Полная площадь гистограммы равна **единице**:

$$\sum_v \Delta W_v = \sum_v \frac{\Delta N_v}{N} = \frac{N}{N} = 1, \quad (5.19)$$

что физически означает равенство единице *полной вероятности* W нахождения молекул во всем интервале скоростей – от нуля до бесконечности. Выражение (5.19) называется *условием нормировки*.

Здесь $\Delta N_v = N_v \Delta v$ есть число молекул, движущихся со скоростью v , лежащей в интервале значений $[v; v + \Delta v]$, а $\Delta W_v = \frac{\Delta N_v}{N} = \frac{N_v \Delta v}{N}$ есть относительное число молекул, обладающих скоростью v в указанном выше интервале скоростей.

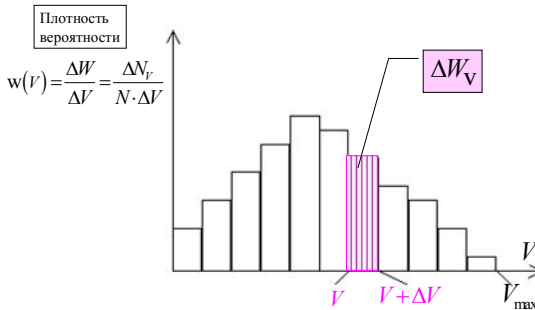


Рис. 5.4. Гистограмма распределения молекул по скоростям

В пределе при $\Delta v \rightarrow 0$ огибающая столбиков превращается в гладкую кривую (рис. 5.5), которую можно задать аналитически в виде функции $F(v)$. Эта функция носит название *плотности вероятности* распределения молекул по скоростям, или просто *функции распределения* молекул по скоростям. Тогда вероятность dWv того, что величина скорости молекулы лежит в интервале $[v; v + dv]$, равна

$$dW_v = F(v)dv \quad (5.20)$$

и определяется площадью заштрихованной фигуры, представленной на рис. 5.5.

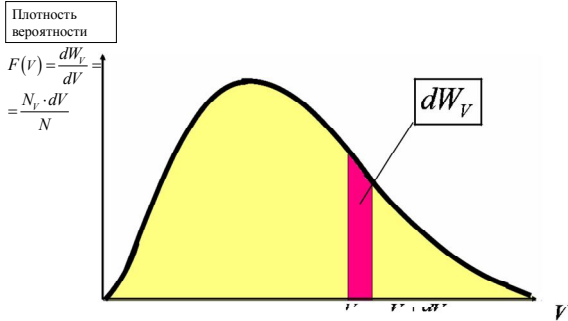


Рис. 5.5. График функции распределения молекул по скоростям

С другой стороны, dW_v равна относительному числу молекул, скорости которых лежат в указанном выше интервале:

$$dW_v = \frac{dN_v}{N},$$

где $dN_v = N_v dv$ — число молекул, скорости которых лежат в интервале $[v; v + dv]$.

По аналогии с условием нормировки (5.19) **полная** площадь фигуры на рис. 5.5, ограниченной осями координат и кривой $F(v)$, имеет смысл *полной вероятности* и равна единице:

$$W(v) = \int dW_v = \int F(v)dv = 1. \quad (5.21)$$

Функция распределения $F(v)$ молекул газа по абсолютным значениям скоростей была получена Дж.К. Максвеллом и является справедливой для *идеального* газа, состоящего из *одинаковых частиц*, находящегося в состоянии *равновесия*, в *отсутствие внешних силовых полей*. В этом случае температура, концентрация, давление имеют одинаковое по всей системе значение. Аналитически функция $F(v)$ задается следующим выражением:

$$F(v) = Cv^2 \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2kT}\right), \quad (5.22)$$

где константа C находится из условия нормировки (5.21).

Выражение для функции распределения $F(v)$ справедливо во всем диапазоне скоростей от нуля до бесконечности. Вид этой функции представлен на рис. 5.6.

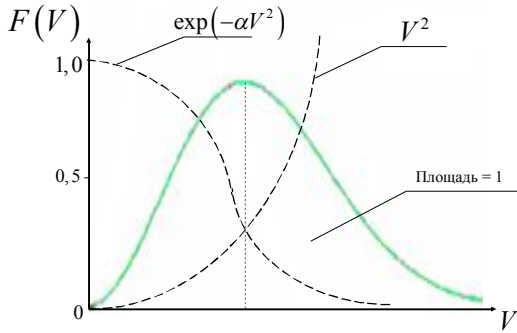


Рис. 5.6. График функции Максвелла для распределения молекул по скоростям

Поскольку при возрастании скорости v множитель вида $\exp(-\alpha v^2)$ убывает быстрее, чем растет множитель v^2 , функция $F(v)$, начинаясь в нуле (из-за v^2), достигает максимума и затем асимптотически стремится к нулю. Площадь, охватываемая кривой, равна **единице** – в соответствии с условием нормировки (5.21).

После подстановки выражения (5.22) в условие нормировки получим

$$C \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2kT}\right) v^2 dv = 1. \quad (5.23)$$

Вычислим интеграл и получим выражение для константы C :

$$C = 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{3/2}. \quad (5.24)$$

С учетом этого результата функцию Максвелла – функцию распределения молекул по скоростям – можно записать в следующем виде:

$$F(v) = 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot v^2 \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2kT}\right) \quad (5.25)$$

При увеличении температуры (рис. 5.7) максимум функции, в соответствии с формулой (5.25), сдвигается в сторону больших значе-

ний скорости, а сам максимум становится ниже, поскольку, в соответствии с условием нормировки (5.21), площадь под кривой $F(v)$ остается постоянной и равной единице.

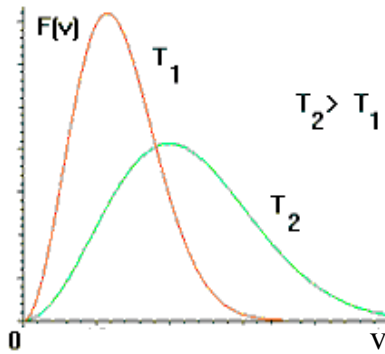


Рис. 5.7. Вид функции $F(v)$ при различных температурах

В формулах (5.24) и (5.25) отношение $\frac{m_0}{k}$ можно заменить отношением $\frac{\mu}{R}$, что удобнее, так как молярную массу газа можно определить без труда в соответствии с формулами (5.2) – (5.4):

$$\frac{m_0}{k} = \frac{\mu}{R},$$

где m_0 – масса одной молекулы ($N = 1$), а постоянная Больцмана k связана с универсальной газовой постоянной R соотношением

$$k = \frac{R}{N_A} \quad (5.26)$$

Умножив соответствующую вероятность dW на полное число молекул газа N , получим число молекул dN , модуль скорости которых лежит в указанном выше узком интервале значений величин скоростей. Чтобы найти число молекул ΔN , модуль скорости которых лежит в пределах значений от v_1 до v_2 , необходимо провести интегрирование:

$$\Delta N(v_1 \leq v \leq v_2) = N \int_{v_1}^{v_2} F(v) dv.$$

Функция Максвелла $F(v)$ (рис. 5.8) имеет максимум при значении скорости

$$v_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}, \quad (5.27)$$

которое вычисляется из условия $\frac{dF(v)}{dv} = 0$ и называется *наиболее вероятной скоростью*.

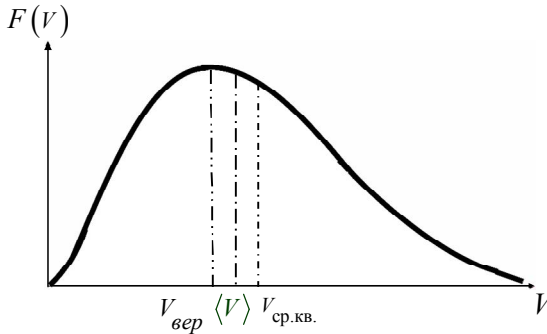


Рис. 5.8. График функции Максвелла $F(v)$ с указанием наиболее вероятной, средней и средней квадратичной скоростей

Средняя скорость молекул $\langle v \rangle$ определяется по формуле

$$\begin{aligned} \langle v \rangle &= \int_0^{\infty} v F(v) dv = \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{3/2} 4\pi \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2kT} \right) v^2 dv = \\ &= \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}. \end{aligned} \quad (5.28)$$

Среднее значение квадрата скорости $\langle v^2 \rangle$ найдем по формуле

$$\begin{aligned} \langle v^2 \rangle &= \int_0^{\infty} v^2 F(v) dv = \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{3/2} 4\pi \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2kT} \right) v^4 dv = \\ &= \frac{3kT}{m_0} = \frac{3RT}{\mu}. \end{aligned} \quad (5.29)$$

Средней квадратичной скоростью называется величина

$$v_{\text{ср.кв}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}. \quad (5.30)$$

5.2.2. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории

Средняя кинетическая энергия поступательного движения молекул $\langle \epsilon_{\text{кин}} \rangle$ равна

$$\langle \epsilon_{\text{кин}} \rangle = \frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2} kT. \quad (5.31)$$

Таким образом, абсолютная температура пропорциональна средней кинетической энергии поступательного движения молекул. Следует подчеркнуть, что в приведенных выше соотношениях предполагалось, что газ в целом покоится, поэтому \bar{v} – это скорость хаотического движения молекул, при этом $\langle \bar{v} \rangle = 0$. Именно среднее значение модуля скорости хаотического движения и определяет температуру газа.

Из выражений (5.16) и (5.31) получим

$$P = nkT. \quad (5.32).$$

Уравнение (5.32) – наравне с уравнением (5.16) – также называют **основным уравнением МКТ**.

Исходя из распределения молекул по скоростям (5.25), можно найти *распределение молекул по значениям кинетической энергии поступательного движения* $\epsilon_{\text{кин}}$.

В соответствии с условием нормировки (5.19) можно полагать, что и

$$\int_0^{\infty} F(\epsilon_{\text{кин}}) d\epsilon = 1.$$

Тогда

$$F(\epsilon_{\text{кин}}) = \frac{F(v)}{d\epsilon} dv. \quad (5.33)$$

Перейдем от переменной v к переменной $\mathcal{E}_{\text{кин}} = \frac{1}{2} m_0 v^2$. Под-

ставив в (5.33) выражения

$$v = \sqrt{\frac{2\mathcal{E}_{\text{кин}}}{m_0}} \quad \text{и} \quad dv = \sqrt{\frac{2}{m_0}} \cdot \frac{1}{2\sqrt{\mathcal{E}_{\text{кин}}}},$$

найдем функцию распределения молекул по кинетическим энергиям:

$$F(\mathcal{E}_{\text{кин}}) = A e^{-\frac{\mathcal{E}_{\text{кин}}}{kT}} \cdot \sqrt{\mathcal{E}_{\text{кин}}}, \quad (5.34)$$

где $A = (2/\sqrt{\pi})(kT)^{-3/2}$ – нормировочный множитель.

5.2.3. Барометрическая формула. Распределение Больцмана

Атмосферное давление на высоте h обусловлено весом вышележащих слоев газа. Если температура воздуха T и ускорение свободного падения g не меняются с высотой, то давление воздуха P на высоте h , отсчитанной от некоторого уровня, принятого за начальный, связано с давлением P_0 на этом начальном уровне экспоненциальной зависимостью:

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{\mu gh}{RT}\right). \quad (5.35)$$

Формула (5.35) носит название *барометрической формулы*. Она справедлива на высотах до 11 км для изотермической атмосферы¹.

Из этой формулы следует, что давление убывает с высотой тем быстрее, чем тяжелее газ (чем больше его молярная масса μ) и чем ниже температура T . На рис. 5.9 изображены две кривые, описываемые уравнением вида (5.35), которые можно трактовать либо как со-

¹ До этих высот можно считать неизменной величину ускорения свободного падения g , т.е. величину напряженности гравитационного поля Земли.

ответствующие разным μ (при одинаковой температуре T), либо как отвечающие разным T (при одинаковой молярной массе μ).

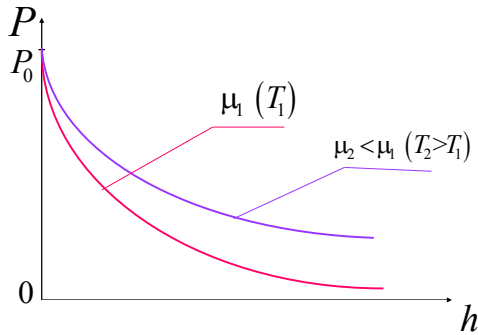


Рис. 5.9. Давление газа на различных высотах над Землей

Зависимость концентрации n молекул газа от высоты выводится на основе формулы (5.35) с использованием основного уравнения МКТ (5.22):

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{\mu gh}{RT}\right).$$

Заменяв молярную массу массой одной молекулы (см. (5.2)), получим следующее выражение для концентрации молекул газа:

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{m_0 gh}{kT}\right). \quad (5.36)$$

Выражение $m_0 gh$ определяет потенциальную энергию молекулы в поле силы тяжести. Больцман показал, что формула (5.36) будет справедлива и в случае любого потенциального поля, если заменить $m_0 gh$ потенциальной энергией $\epsilon_{\text{потенц}}$ молекулы в данном поле сил:

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{\epsilon_{\text{потенц}}}{kT}\right). \quad (5.37)$$

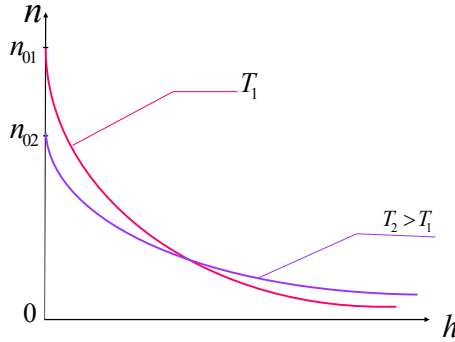


Рис. 5.10. Распределение Больцмана

Выражение (5.37) называют распределением Больцмана (рис. 5.14). Оно справедливо для совокупности любых одинаковых частиц, находящихся в состоянии хаотического теплового движения. Из формулы (5.37) следует, что с понижением температуры число частиц на высотах, отличных от нуля, убывает, обращаясь в нуль при $T = 0$. При абсолютном нуле все молекулы расположились бы на земной поверхности. При высоких температурах концентрация молекул слабо убывает с высотой, так что молекулы оказываются распределенными по высоте почти равномерно. Это объясняется конкуренцией двух тенденций: гравитационным притяжением молекул к Земле и тепловым хаотическим движением, стремящимся сделать распределение молекул равномерным по высоте.

5.2.4. Внутренняя энергия идеального газа

5.2.4.1. Число степеней свободы молекулы

Формула (5.15) определяет только энергию поступательного движения молекулы. Такой средней кинетической энергией обладают молекулы одноатомного газа. Для многоатомных молекул необходимо учесть вклад в кинетическую энергию, обусловленный вращением молекулы и колебанием атомов в молекуле.

Числом степеней свободы молекулы называется количество независимых координат, с помощью которых может быть однозначно задано положение молекулы в пространстве.

Для одноатомной молекулы число степеней свободы $i = 3$, это *поступательные* степени свободы $i_{\text{пост}}$, так как молекула рассматривается как материальная точка. В этом случае достаточно задать, например, три координаты точки относительно некоторой системы координат (рис.5.11а). Поступательными степенями свободы в пространстве обладают любые молекулы.

Если молекула многоатомная, но атомы в молекуле не могут смещаться друг относительно друга (молекулы с жесткой связью), то необходимо задать дополнительно еще две или три координаты, чтобы определить ориентацию молекулы в пространстве (например, задать углы, которые образует молекула с осями координат), эти *степени свободы* называются *вращательными* – $i_{\text{вращ}}$. Для двухатомной молекулы $i_{\text{вращ}} = 2$ (рис.5.11б), для многоатомной нелинейной молекулы $i_{\text{вращ}} = 3$ (рис.5.11в). Если атомы в молекуле могут совершать колебания (молекулы с нежесткой связью), то для однозначного определения положения молекулы необходимо знать координаты всех N атомов, входящих в молекулу. Полное число степеней свободы в этом случае равно $3N$, число колебательных степеней свободы, таким образом, равно $i_{\text{колеб}} = 3N - i_{\text{пост}} - i_{\text{вращ}}$.

Число степеней свободы для различных молекул представлено в табл. 5.1.

Таблица 5.1

| Число атомов в молекуле N | Число степеней свободы | | | |
|-----------------------------|------------------------|-------------------|--------------------|-----------------------------------|
| | $i_{\text{пост}}$ | $i_{\text{вращ}}$ | $i_{\text{колеб}}$ | Полное число степеней свободы i |
| 1 | 3 | – | – | 3 |

| | | | | |
|----------------------------------|---|---|----------|------|
| 2 | 3 | 2 | 1 | 6 |
| 3 (нелинейная молекула) | 3 | 3 | 3 | 9 |
| 3 (линейная молекула) | 3 | 2 | 4 | 9 |
| $N \geq 4$ (нелинейная молекула) | 3 | 3 | $3N - 6$ | $3N$ |
| $N \geq 4$ (линейная молекула) | 3 | 2 | $3N - 5$ | $3N$ |

5.2.4.2. Теорема о равнораспределении энергии по степеням свободы молекулы

В МКТ доказывается теорема о равнораспределении энергии по степеням свободы молекулы, согласно которой на каждую поступательную и вращательную степень свободы молекулы приходится средняя энергия равная $\frac{kT}{2}$, а на каждую колебательную степень свободы приходится средняя энергия равная kT , которая делится поровну между потенциальной и кинетической энергией.

Тогда средняя кинетическая энергия молекулы газа определяется формулой

$$\langle \epsilon_{\text{кин}} \rangle = \frac{1}{2} kT (i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} + 2i_{\text{колеб}}). \quad (5.38)$$

5.2.4.3. Внутренняя энергия идеального газа

Внутренняя энергия идеального газа равна суммарной кинетической энергии движения молекул:

$$U = N \langle \epsilon_{\text{кин}} \rangle.$$

Внутренняя энергия одного моля $U_{\text{мол}}$ идеального газа ($\nu = 1$) равна

$$\begin{aligned} U_{\text{мол}} &= \frac{1}{2} kTN_A (i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} + 2i_{\text{колеб}}) = \\ &= \frac{1}{2} RT (i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} + 2i_{\text{колеб}}) = \frac{i}{2} RT. \end{aligned} \quad (5.39)$$

Внутренняя энергия произвольного количества газа массы m определится по формуле

$$U = \frac{i}{2} kTN = \frac{1}{2} \frac{m}{\mu} RT (i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} + 2i_{\text{колеб}}). \quad (5.40)$$

Из (5.40) следует, что внутренняя энергия идеального газа является функцией *только температуры* газа. Таким образом, U – функция *состояния газа*, зависящая только от параметров газа в данном состоянии и независящая от способа, каким газ был приведен в это состояние.

Следует подчеркнуть, что кинетическая энергия направленного движения молекул не дает вклада во внутреннюю энергию. Потенциальная энергия молекул во внешнем силовом поле тоже не дает вклада во внутреннюю энергию.

Изменить внутреннюю энергию газа можно, совершив над газом работу, например, двигая поршень (рис. 5.12).

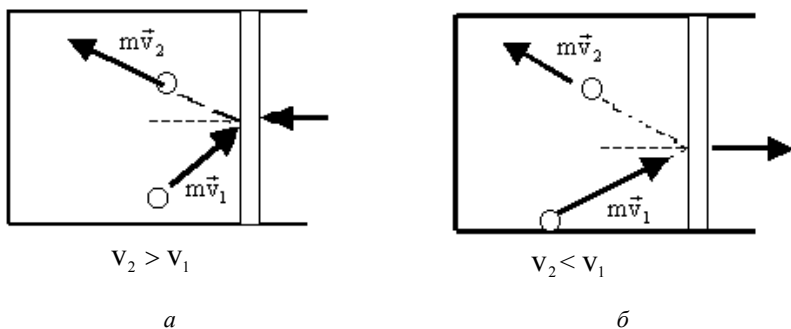


Рис. 5.12. Изменения скорости молекул газа при различных направлениях движения поршня

При упругих соударениях молекул газа с поршнем скорость молекул изменяется. При этом энергия направленного движения поршня переходит сначала в энергию направленного движения молекул, а затем в результате столкновений молекул между собой – в энергию хаотического движения молекул (рис. 5.12, а). Возможен и обратный процесс (рис. 5.12, б). Если газ двигает поршень при расширении, энергия хаотического движения молекул переходит в механическую энергию поршня. Происходит переход энергии из одних форм в другие: *если над газом совершается работа, механическая энергия переходит в энергию хаотического теплового движения молекул, и наоборот.*

Изменить внутреннюю энергию тела можно и в процессе *теплопередачи*, когда не совершается работа, а изменение внутренней энергии происходит за счет упругих столкновений молекул менее нагретого тела с молекулами более горячего тела, в результате кинетические энергии молекул холодного тела увеличиваются, а горячего – уменьшаются. *В процессе теплопередачи не происходит перехода*

энергии из одной формы в другую: внутренняя энергия более горячего тела переходит во внутреннюю энергию менее горячего. Количественную меру изменения внутренней энергии при теплопередаче называют количеством теплоты, или просто теплотой Q .

Как уже отмечалось выше, движение молекул в газе можно разложить на две составляющие: хаотическую и направленную. Если сложить скорости всех молекул в небольшом объеме газа и разделить на число молекул в этом объеме, получится *средняя гидродинамическая скорость среды* в данной точке: $\langle \vec{v} \rangle = \vec{u}$. Эта скорость определяет механическую энергию газа, энергию, обусловленную направленным движением. Разность $(\vec{v} - \vec{u})$ характеризует хаотическую компоненту скорости и, в соответствии с (5.31), определяется температурой. Переход энергии хаотического движения молекул в механическую энергию направленного движения и обратно составляет содержание первого и второго начал термодинамики с точки зрения статистической физики.

5.2.5. Явления переноса в газах

Равновесное состояние газа в молекулярно-кинетической теории рассматривается как состояние полной хаотичности движения молекул, распределение которых по скоростям подчиняется закону Максвелла.

Любое *неравновесное* состояние газа всегда связано с нарушением полной хаотичности движения и максвелловского распределения молекул по скоростям. Основной особенностью неравновесных состояний является стремление газа *самопроизвольно* переходить к равновесному состоянию. Это обусловлено хаотическим тепловым движением молекул с непрерывными столкновениями их друг с другом, которое и приводит к постоянному перемешиванию молекул, изменению их скоростей и энергии. Установление в газе максвелловского распределения молекул по скоростям при переходе его в равновесное состояние всегда связано с направленным переносом массы, импульса и энергии. Процессы переноса массы, импульса и энергии в газе называют **явлениями переноса**.

В каждом конкретном случае явления переноса определяются теми отклонениями от максвелловского распределения молекул по скоростям, которые имеют место в данном неравновесном состоянии.

Строгие методы расчета явления переноса довольно сложны, поэтому в дальнейшем можно ограничиться лишь приближенным рас-

четом этих явлений, позволяющим выявить основные присущие им закономерности.

К явлениям переноса относят *внутреннее трение*, или *вязкость*, *теплопроводность* и *диффузию газов*. *Вязкость* обусловлена переносом импульса, *теплопроводность* – кинетической энергии и *диффузия* – массы молекул.

Вначале эти три явления исследовались опытным путем. При этом удалось, не вникая в молекулярный механизм явлений переноса, установить экспериментальные законы, которым они подчиняются.

Рассмотрим последовательно явления вязкости, теплопроводности и диффузии в газе.

5.2.5.1. Вязкость

Предположим, что поток газа движется параллельно неподвижной плоскости XOY в направлении оси OY (рис. 5.13). При ламинарном движении скорость течения и газа будет меняться от слоя к слою. При этом на границе между двумя смежными слоями возникает сила внутреннего трения

$$f = \eta \frac{du}{dz} S, \quad (5.41)$$

где η – коэффициент внутреннего трения (динамической вязкости или просто вязкости), Па·с;

$\frac{du}{dz} = \text{grad}|u|$ – градиент скорости течения газа, в направлении оси Z .

В текущем газе на хаотическое тепловое движение молекул накладывается упорядоченное движение газа с различными скоростями.

Поэтому импульс каждой молекулы можно разложить на две составляющие, одна из которых обусловлена участием молекулы в хаотическом, а другая в упорядоченном движении. Если температура газа всюду одинакова, то при переходе молекул из одного слоя в другой составляющая импульса, обусловленная участием в хаотическом движении, в среднем не изменяется. Иначе обстоит дело с другой составляющей. Выделим в газе на границе двух слоев площадку S , имеющую координату z . Пролетающие через нее молекулы из слоя с большей скоростью молекул в слой с меньшей скоростью имеют значительную составляющую импульса, обусловленную участием молекул в

упорядоченном движении газа. Попав в более медленный слой, они при столкновениях с другими молекулами этого слоя передадут им избыток своего импульса и тем самым увеличат их скорость движения. Наоборот, молекулы, попадающие из слоя с меньшей скоростью движения в слой с большей скоростью, будут увеличивать в нем свой импульс за счет молекул этого слоя и тем самым начнут тормозить его движение. Переносимая через площадку составляющая импульса определяется значением скорости течения газа в том месте, где произошло ее последнее соударение с другой молекулой. В среднем оно происходит на расстоянии от площадки S , равном средней длине свободного пробега молекул $\langle \lambda \rangle$. Поэтому молекулам, пролетающим площадку S снизу вверх, нужно приписать значение скорости течения газа в сечении с координатой $(z - \langle \lambda \rangle)$, а молекулам, пролетающим сверху вниз, с координатой $(z + \langle \lambda \rangle)$ (см. рис. 5.13).

Тогда вверх через площадку S из нижнего слоя одной молекулой в среднем переносится составляющая импульса

$$m \left(u - \frac{du}{dz} \langle \lambda \rangle \right),$$

а обратно $-(-mu)$. Соответственно, из верхнего слоя вниз переносится составляющая импульса

$$m \left(u + \frac{du}{dz} \langle \lambda \rangle \right),$$

а обратно $-(mu)$.

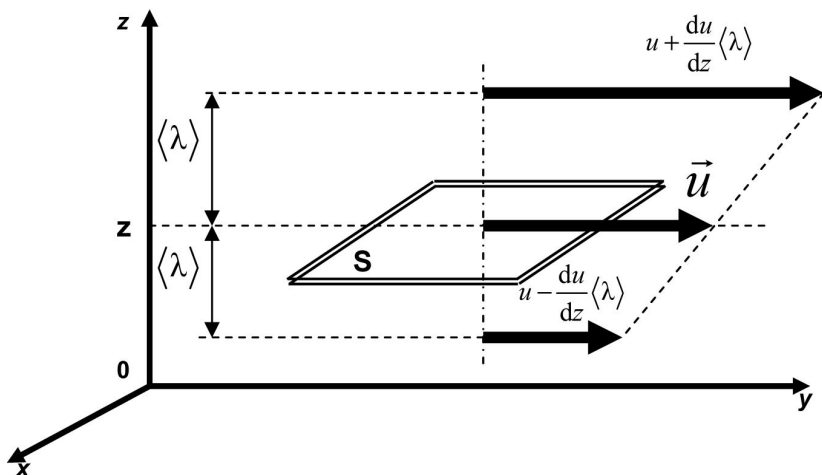


Рис. 5.13. Модель явления переноса импульса (вязкости)

Разность этих величин, равная

$$2m \frac{du}{dz} \langle \lambda \rangle,$$

представляет собой изменение импульса слоя, рассчитанное на одну молекулу, перелетающую из слоя в слой. Чтобы найти полное изменение импульса слоя, нужно эту величину умножить на число молекул, пролетающих через площадку за время Δt .

Это число можно упрощенно подсчитать следующим образом. Рассмотрим прямой параллелепипед с основанием S и высотой, равной средней скорости $\langle v \rangle$ теплового движения молекул. Из всех находящихся в нем молекул за единицу времени пролетят через площадку S только те, скорость которых направлена к площадке S . Поскольку все направления движения молекул равновероятны, то можно считать, что в вертикальном направлении движется $(1/3)$ всех молекул, из них половина движется сверху вниз и половина – снизу вверх. Если плотность газа всюду одинакова и в единице объема газа содержится n молекул, то число их в объеме параллелепипеда равно (nS) . Следовательно, через площадку S в единицу времени пролетит $\frac{1}{6} n \langle v \rangle S$ молекул, а за время Δt число молекул, пролетающих через

площадку S , будет равно $\frac{1}{6}n\langle v \rangle S \Delta t$. Таким образом, полное изменение импульса равно

$$dp = 2mn \frac{du}{dz} \langle \lambda \rangle \frac{1}{6} \langle v \rangle S \cdot dt. \quad (5.42)$$

Так как изменение импульса в единицу времени равно силе, то

$$f = \frac{dp}{dt} = \frac{1}{3} mn \frac{du}{dz} \langle v \rangle \langle \lambda \rangle S. \quad (5.43)$$

Уравнение (5.43) представляет собой закон Ньютона.

Сравнивая полученное уравнение с эмпирической формулой (5.41), нетрудно найти, что вязкость должна быть равна

$$\eta = \frac{1}{3} mn \langle v \rangle \langle \lambda \rangle = \frac{1}{3} \rho \langle v \rangle \langle \lambda \rangle, \quad (5.44)$$

где ρ – плотность газа, $\rho = mn$.

В векторной форме уравнение закона Ньютона может быть записано следующим образом:

$$\vec{j}_p = -\eta \cdot \text{grad}|u|, \quad (5.45)$$

где \vec{j}_p – вектор плотности потока импульса. Модуль этого вектора равен $|\vec{j}_p| = \frac{dp}{dt \cdot S}$. Знак « \leftrightarrow » показывает, что импульс переносится в направлении уменьшения скорости.

Так как плотность ρ газа пропорциональна его давлению P , а средняя длина свободного пробега $\langle \lambda \rangle$ молекул обратно пропорциональна ρ , то произведение $\rho \langle \lambda \rangle$, а следовательно, и вязкость η не зависят от давления газа. Объясняется это тем, что при понижении давления уменьшается число молекул в единице объема газа, а следовательно, и число молекул, участвующих в переносе импульса между слоями. Одновременно с этим возрастает средняя длина свободного пробега молекул, а значит, увеличивается различие в импульсе, переносимом в противоположных направлениях. Оба эффекта взаимно компенсируются и в итоге импульс, переносимый молекулами из слоя в слой, оказывается не зависящим от давления.

Зависимость вязкости от температуры определяется тем, что средняя скорость теплового движения молекул пропорциональна корню квадратному из абсолютной температуры (см. формулу (5.28)). В действительности, вязкость газа, как показывает опыт, возрастает несколько быстрее, чем \sqrt{T} . Связано это с тем, что при повышении температуры увеличивается не только средняя скорость $\langle v \rangle$ теплового движения молекул, но и уменьшается эффективное поперечное сечение соударения молекул σ (см. 5.1.1). Поэтому средняя длина свободного пробега молекул согласно формуле (5.7) возрастает. Таким образом, при повышении температуры газа вязкость увеличивается с возрастанием $\langle v \rangle$ и $\langle \lambda \rangle$. Это и приводит к тому, что вязкость возрастает быстрее, чем \sqrt{T} .

5.2.5.2. Теплопроводность

Если слои газа имеют разную температуру, то в газе возникает перенос тепла от более нагретого слоя к менее нагретому, т.е. имеет место явление теплопроводности. Предположим, что температура газа изменяется только в направлении оси Z (рис. 5.14).

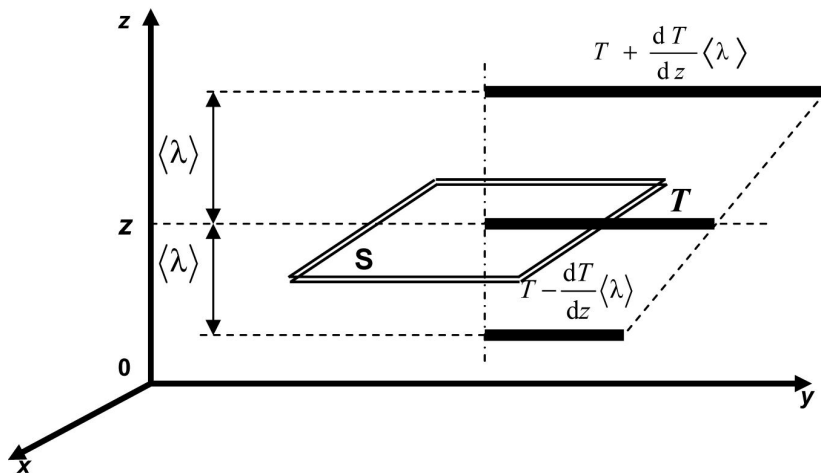


Рис. 5.14. Модель явления переноса тепла (теплопроводности)

Экспериментально установлено, что в этом случае теплопроводность газа определяется формулой

$$dQ = \chi \frac{dT}{dz} S dt, \quad (5.46)$$

где dQ – количество теплоты, переносимое за время dt через площадку S , расположенную перпендикулярно оси Z ;

$\frac{dT}{dz}$ – градиент температуры газа, $\frac{dT}{dz} = \text{grad}T$;

χ – коэффициент пропорциональности, называемый теплопроводностью. Он зависит от свойств газа и тех условий, при которых находится газ.

В слое с большой температурой молекулы газа имеют большую среднюю кинетическую энергию, чем в слое с меньшей температурой. Попадая при хаотическом движении в этот слой, они при столкновениях с другими молекулами слоя передают им избыток своей энергии и тем самым увеличивают его температуру. Наоборот, молекулы, попадающие из слоя с меньшей температурой в слой с большей температурой, будут увеличивать в нем свою энергию за счет других молекул слоя и тем самым будут понижать его температуру. Поэтому в молекулярно-кинетической теории перенос количества теплоты dQ через площадку S рассматривается как перенос через эту площадку средней кинетической энергии хаотического движения молекул.

Из тех же соображений, что и при вычислении вязкости газа, молекулам, пролетающим площадку S снизу вверх, нужно приписать среднюю энергию, соответствующую температуре $\left(T - \langle \lambda \rangle \frac{dT}{dz}\right)$, в плоскости $(z - \langle \lambda \rangle)$, а молекулам, летящим сверху вниз, значение энергии, определяемое температурой $\left(T + \langle \lambda \rangle \frac{dT}{dz}\right)$, в плоскости $(z + \langle \lambda \rangle)$.

Средняя кинетическая энергия молекулы газа связана с его температурой соотношением (5.31), поэтому вверх через площадку S из нижнего слоя одной молекулой в среднем переносится энергия $\frac{3}{2} k \left(T - \langle \lambda \rangle \frac{dT}{dz}\right)$, а обратно $\left(-\frac{3}{2} kT\right)$.

Соответственно из верхнего более горячего слоя вниз переносится энергия $\frac{3}{2} k \left(T + \langle \lambda \rangle \frac{dT}{dz}\right)$, а обратно $\left(\frac{3}{2} kT\right)$.

Разность этих величин, равная

$$3k \frac{dT}{dz} \langle \lambda \rangle,$$

представляет собой среднюю энергию, переносимую одной молекулой, перелетающей из слоя в слой.

При небольшой разнице в температуре слоев газа можно считать, что произведение числа n молекул в единице объема газа на среднюю скорость $\langle v \rangle$ молекул для обоих слоев приблизительно одинаково¹. Тогда, как и при вычислении вязкости газа, число молекул, пролетающих в одном направлении через площадку S в единицу времени, равно

$$\frac{1}{6} n \langle v \rangle S. \quad (5.47)$$

Таким образом, количество средней кинетической энергии хаотического движения молекул, переносимое через площадку S за время dt , т.е. переносимое тепло равно

$$dQ = 3k \frac{dT}{dz} \langle \lambda \rangle \frac{1}{6} n \langle v \rangle S dt. \quad (5.48)$$

Уравнение (5.48) представляет собой *закон Фурье*.

Сравнивая полученное выражение с эмпирической формулой (5.46), нетрудно найти, что теплопроводность равна

$$\chi = \frac{1}{2} kn \langle v \rangle \langle \lambda \rangle. \quad (5.49)$$

Это выражение можно преобразовать, введя удельную теплоемкость C_v (см. формулу (5.42)). Поскольку $\frac{3}{2} kTn$ есть, очевидно, средняя энергия молекул в единице объема газа, то количество теплоты, необходимое для нагревания единицы объема газа на один градус

¹ Число n молекул в единице объема газа обратно пропорционально температуре T , а средняя скорость $\langle v \rangle$ молекул пропорциональна \sqrt{T} , поэтому произведение $(n \langle v \rangle)$ пропорционально $1/\sqrt{T}$.

при постоянном объеме, равно $\frac{3}{2}kn$. Так как масса единицы объема газа равна его плотности ρ , то удельная теплоемкость газа

$$C_v = \frac{3}{2}kn \frac{1}{\rho},$$

откуда $kn = \frac{2C_v\rho}{3}$.

Подставив это выражение в формулу (5.46), получим

$$\chi = \frac{1}{3}\rho\langle v \rangle\langle \lambda \rangle C_v. \quad (5.50)$$

В векторной форме уравнение закона Фурье может быть записано следующим образом:

$$\vec{j}_Q = -\chi \cdot \text{grad}T, \quad (5.51)$$

где \vec{j}_Q – вектор плотности теплового потока. Модуль этого вектора равен $|\vec{j}_Q| = \frac{dQ}{dt \cdot S}$. Знак « \leftarrow » показывает, что теплота переносится в направлении уменьшения температуры.

Теплопроводность χ не зависит от давления газа по той же самой причине, по которой не зависит от давления вязкость η . Кроме того, ее зависимость от температуры такая же, как и у η , т.е. χ возрастает с температурой несколько быстрее, чем \sqrt{T} .

5.2.6.3. Диффузия

Когда в смеси газов концентрация какого-либо газа распределена неравномерно, то возникает перенос этого газа в места с меньшей концентрацией (диффузия).

Если в сосуде находится только один газ, плотность которого в занимаемом им объеме неодинакова, то происходит диффузия молекул газа в среде того же самого газа, т.е. самодиффузия.

Предположим, что плотность газа изменяется только в направлении оси Z (рис. 5.15).

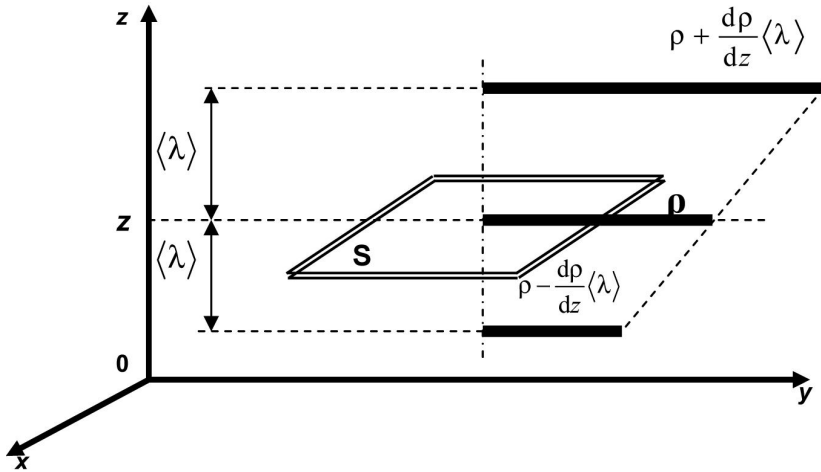


Рис. 5.15. Модель явления переноса массы (диффузии)

Экспериментально установлено, что в этом случае диффузия газа определяется формулой

$$dM = D \frac{d\rho}{dz} S \cdot dt, \quad (5.52)$$

где dM – масса газа, переносимого за время dt через площадку S , расположенную перпендикулярно оси Z ;

$\frac{d\rho}{dz}$ – градиент плотности газа;

D – коэффициент диффузии. Он зависит не только от природы диффундирующего газа и условий, при которых находится, но и от природы среды и условий, при которых находится эта среда.

Рассмотрим наиболее простой случай диффузии – самодиффузию газа – и вычислим коэффициент диффузии, основываясь на кинетической теории газа. Пусть n_1 и n_2 – среднее число молекул, содержащихся в единице объема газа в сечениях $(z - \langle \lambda \rangle)$ и $(z + \langle \lambda \rangle)$ соответственно, n – концентрация молекул. Тогда очевидно, что

$$n_1 = n - \frac{dn}{dz} \langle \lambda \rangle, \text{ а } n_2 = n + \frac{dn}{dz} \langle \lambda \rangle.$$

Как и в предыдущих случаях, можно считать, что в единицу времени через площадку S снизу вверх пролетает $\frac{1}{6}n_1\langle v \rangle S$ молекул и обратно $\frac{1}{6}n_2\langle v \rangle S$ молекул. Из верхнего слоя вниз через площадку пролетает $\frac{1}{6}n_2\langle v \rangle S$ молекул и обратно $\frac{1}{6}n_1\langle v \rangle S$ молекул.

Разность этих величин дает число dN молекул, пролетающих через эту площадку в единицу времени в направлении от слоя $(z - \langle \lambda \rangle)$ к слою $(z + \langle \lambda \rangle)$:

$$dN = \frac{1}{6}\langle v \rangle S (n_2 - n_1) = \frac{1}{3}\langle v \rangle S \frac{dn}{dz} \langle \lambda \rangle.$$

Умножив dN на массу m одной молекулы и на время dt , найдем массу dM газа, переносимого за время dt через площадку S :

$$dM = mdNdt = \frac{1}{3}\langle v \rangle Sm \frac{dn}{dz} \langle \lambda \rangle dt.$$

Так как $m \frac{dn}{dz} = \frac{d(mn)}{dz}$, а $mn = \rho$, то

$$dM = \frac{1}{3}\langle v \rangle \frac{d\rho}{dz} \langle \lambda \rangle S \cdot dt. \quad (5.53)$$

Уравнение (5.53) представляет собой закон Фика.

Сравнив полученное выражение с эмпирической формулой (5.52), нетрудно найти, что коэффициент диффузии должен быть равен

$$D = \frac{1}{3}\langle v \rangle \langle \lambda \rangle. \quad (5.54)$$

В векторной форме уравнение закона Фика может быть записано следующим образом:

$$\vec{j}_M = -D \cdot \text{grad} \rho, \quad (5.55)$$

где \vec{j}_M – вектор плотности массы. Модуль этого вектора равен $|\vec{j}_M| = \frac{dM}{dt \cdot S}$. Знак « \leftrightarrow » показывает, что **масса** переносится в направлении уменьшения плотности.

При постоянной температуре, но изменяющемся давлении газа средняя скорость $\langle v \rangle$ теплового движения молекул остается постоянной, а средняя длина свободного пробега $\langle \lambda \rangle$ изменяется обратно пропорционально давлению P . Поэтому при постоянной температуре коэффициент диффузии обратно пропорционален давлению P , т.е. $D \sim \frac{1}{P}$. Зависимость от температуры у коэффициента диффузии та же, что у теплопроводности χ :

$$D \sim \sqrt{T}.$$

Таблица 5.2

| Явление | Переносимая величина | Уравнение переноса | Формула для коэффициента переноса |
|------------------|-----------------------|---|---|
| Диффузия | Масса | $\bar{j}_M = -D \cdot \text{grad} \rho$ | $D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle \lambda \rangle$ |
| Вязкость | Импульс | $\bar{j}_p = -\eta \cdot \text{grad} u$ | $\eta = \frac{1}{3} \rho \langle v \rangle \langle \lambda \rangle$ |
| Теплопроводность | Энергия в форме тепла | $\bar{j}_Q = -\chi \cdot \text{grad} T$ | $\chi = \frac{1}{3} \rho \langle v \rangle \langle \lambda \rangle C_v$ |

Сравнивая выражения для коэффициентов переноса (табл. 5.2), получим следующие соотношения между ними:

$$\eta = \rho D$$

и

$$\chi = C_v \eta.$$

Все три коэффициента (вязкости, теплопроводности и диффузии) зависят от средней длины свободного пробега молекул газа. Поэтому из опытов по диффузии, теплопроводности или вязкости газа можно вычислить $\langle \lambda \rangle$ и по формуле (5.7) подсчитать эффективное поперечное сечение соударения молекул σ .

Контрольные вопросы

1. Перечислите основные положения (основные гипотезы) молекулярно-кинетической теории вещества. Какие имеются основания принять их в качестве исходных положений теории?

2. Какие взаимодействия возможны между молекулами? Как зависят эти взаимодействия от расстояния между молекулами?
3. Почему макроскопические свойства молекулярной системы нельзя получить, исходя из свойств молекул, методами механики?
4. Какие закономерности описывают методами статистики?
5. Как вы понимаете основные термины статистического метода – вероятность события, статистическое распределение?
6. Что называют средним значением случайной величины? Средним квадратичным значением величины?
7. Каков смысл введения понятия о среднем при статистическом описании систем?
8. Какую систему называют идеальным газом?
9. Какие предположения, касающиеся свойств молекул, приняты в качестве исходных в теории газа?
10. Дайте определение равновесного состояния газа. Каково распределение молекул газа в этом состоянии по объему и по направлениям движения?
11. Дайте определение температуры как параметра газа с точки зрения молекулярных представлений. Почему нельзя говорить о температуре одной молекулы?
12. Покажите, что из основного уравнения молекулярно-кинетической теории газа как следствия вытекают все опытные законы для газов (Гей-Люссака, Бойля – Мариотта, Шарля, Авогадро и др.).
13. Напишите закон распределения молекул в потенциальном поле. Какие упрощения, сделанные при выводе закона, не позволяют безоговорочно применять его к земной атмосфере?
14. Каково распределение молекул газа по скоростям в равновесном состоянии? Какие опыты подтверждают выводы теории о распределении молекул по скоростям?
15. Напишите формулу для энергии одноатомного газа и получите формулы для теплоемкостей газа C_v и C_p . Почему эти формулы неприменимы для многоатомных газов? Как надо видоизменить эти формулы, чтобы они были применимы для двухатомных и многоатомных газов?
16. В чем наблюдается серьезное противоречие теории теплоемкостей опытным данным? Какова причина этого противоречия?
17. Как вы понимаете механизм теплопроводности, диффузии и внутреннего трения в газах?
18. Что дает теория явлений переноса для выяснения свойств молекул?

19. В чем заключается проблема необратимости в молекулярной теории?
20. Что такое термодинамическая вероятность? Чем она отличается от математической вероятности?
21. Есть ли какая-либо связь между математической и термодинамической вероятностями?
22. Как молекулярная теория объясняет необратимость тепловых явлений?
23. В чем отличие понимания необратимости в термодинамике и в молекулярно-кинетической теории?
24. Какой характер имеет взаимодействие молекул идеального газа?
25. При каком условии при решении задач можно считать газ идеальным?
26. Какие допущения делаются относительно движения молекул газа при расчете давления идеального газа?
27. Какие вам известны формы записи уравнения состояния идеального газа?
28. Как связано давление газа с энергией поступательного движения молекул, находящихся в единице объема?
29. Как связана средняя квадратичная скорость молекул газа и его плотность?
30. Чему равны вероятность достоверного события и вероятность невозможного события?
31. Какова вероятность того, что модуль скорости молекул газа лежит в интервале $(v; v + dv)$?
32. Как изменится график функции распределения молекул по скоростям $F(v)$ с увеличением температуры газа? Каков физический смысл площади, ограниченной графиком этой функции и осью абсцисс?
33. Какая из скоростей молекул больше – средняя или наиболее вероятная?
34. Как должна была бы изменяться с высотой термодинамическая температура, для того чтобы атмосферное давление не зависело от высоты?

Примеры решения задач

Пример 5.1. Найдите число атомов N и их концентрацию n в медной монете массой $m = 5$ г. Оцените размер d атома меди. Плотность меди $\rho = 8600$ кг/м³.

Решение

Число атомов меди N найдем по формуле

$$N = \frac{m}{\mu} N_A, \quad (5.56)$$

где μ – молярная масса меди, которую определим по таблице Менделеева (\sim относительная атомная масса). Концентрацию n найдем по формуле (5.5).

Поскольку в твердых телах атомы плотно примыкают друг к другу, размер атома d примерно равен расстоянию между атомами, следовательно

$$d = \sqrt[3]{\frac{1}{n}}. \quad (5.57)$$

Проверим размерность величины d :

$$[N] = \left[\frac{m}{\mu} N_A \right] = \frac{\text{КГ} \cdot \text{МОЛЬ}}{\text{КГ} \cdot \text{МОЛЬ}} = 1$$

$$[n] = \left[\frac{\rho N_A}{\mu} \right] = \frac{\text{КГ} \cdot \text{МОЛЬ}}{\text{М}^3 \cdot \text{МОЛЬ}} = \text{М}^{-3}$$

$$[d] = \left[\sqrt[3]{\frac{1}{n}} \right] = \sqrt[3]{\text{М}^3} = \text{М}$$

Представим размерность исходных данных задачи в системе СИ и проведем расчет:

$$m = 5 \text{ г} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ кг}, \quad \rho = 8600 \text{ кг/М}^3, \quad \mu = 64 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль.}$$

$$N = \frac{5 \cdot 10^{-3} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{64 \cdot 10^{-3}} = 4,7 \cdot 10^{22};$$

$$n = \frac{8600 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{64 \cdot 10^{-3}} = 8,1 \cdot 10^{28} \text{ М}^{-3};$$

$$d = \sqrt[3]{\frac{1}{8,1 \cdot 10^{28}}} = 0,5 \cdot 10^{-10} \text{ М.}$$

Пример 5.2. Найдите молярную массу газовой смеси, состоящей из одной части (по массе) водорода и восьми частей кислорода.

Решение

Обозначим массы водорода и кислорода m_1 и m_2 , молярные массы соответственно μ_1 и μ_2 . Молярная масса смеси равна

$$\mu = \frac{m_1 + m_2}{\nu}, \quad (5.58)$$

где ν – количество смеси (в молях).

Количество смеси равно

$$\nu = \frac{m_1}{\mu_1} + \frac{m_2}{\mu_2}, \quad (5.59)$$

тогда – с учетом (5.59) – для молярной массы получим выражение

$$\mu = \frac{m_1 + m_2}{\frac{m_1}{\mu_1} + \frac{m_2}{\mu_2}}. \quad (5.60)$$

Учтем, что по условию $m_2 = 8m_1$, тогда окончательно – с учетом (5.60) – получим следующее выражение для μ :

$$\mu = \frac{9\mu_1\mu_2}{8\mu_1 + \mu_2}.$$

Проверим размерность молярной массы μ :

$$[\mu] = \left[\frac{9\mu_1\mu_2}{\mu_1 + \mu_2} \right] = \frac{\text{кг} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}}{\text{кг} \cdot \text{моль}^2} = \text{кг/моль}.$$

Представим размерность молярных масс в системе СИ и проведем расчет.

$$\mu_1 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}, \quad \mu_2 = 32 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}.$$

$$\mu = \frac{9 \cdot 2 \cdot 10^{-3} \cdot 32 \cdot 10^{-3}}{8 \cdot 2 \cdot 10^{-3} + 32 \cdot 10^{-3}} = 12 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}.$$

Пример 5.3. Найдите для кислорода при температуре $T = 300$ К наиболее вероятную, среднюю и среднюю квадратичную скорости

молекул. Определите относительное число молекул $\frac{\Delta N}{N}$, скорости которых отличаются от наиболее вероятной не более чем на 1 %.

Решение

Наиболее вероятная скорость может быть найдена по формуле (5.27), средняя скорость – по формуле (5.28), а средняя квадратичная скорость – по формуле (5.30).

Проведем расчет.

$$v_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 8,31 \cdot 300}{32 \cdot 10^{-3}}} = 395 \text{ м/с}, \quad \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8 \cdot 8,31 \cdot 300}{\pi \cdot 32 \cdot 10^{-3}}} = 445 \text{ м/с},$$

$$v_{\text{ср.кв}} = \sqrt{\frac{3 \cdot 8,31 \cdot 300}{32 \cdot 10^{-3}}} = 483 \text{ м/с}.$$

Определим теперь относительное число молекул, скорости которых, отличаются от $v_{\text{вер}}$ не более чем на 1 %. Поскольку интервал значений скорости $\Delta v = (v_{\text{вер}} + 0,01v_{\text{вер}}) - (v_{\text{вер}} - 0,01v_{\text{вер}}) = 0,02v_{\text{вер}} \ll v_{\text{вер}}$, то искомое число молекул равно

$$\begin{aligned} \frac{\Delta N}{N} &= F(v_{\text{вер}})\Delta v = 4\pi v_{\text{вер}}^2 \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{m_0 v_{\text{вер}}^2}{2kT}\right) \cdot 0,02v_{\text{вер}} = \\ &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \exp(-1) \cdot 0,02 = 0,017. \end{aligned}$$

Пример 5.4. При нормальных условиях (давление $P = 101,3$ кПа температура $T = 300$ К) найдите концентрацию n молекул воздуха, плотность воздуха ρ , среднее расстояние ℓ между молекулами и среднюю длину свободного пробега молекул λ . Молярная масса воздуха $\mu = 29 \cdot 10^{-3}$ кг/моль, средний диаметр молекул $d = 0,3$ нм.

Решение

Концентрацию молекул найдем из основного уравнения МКТ (5.32). Тогда

$$n = \frac{P}{kT}. \tag{5.61}$$

Плотность воздуха ρ получим, умножив концентрацию на массу одной молекулы, которую можно найти, зная молярную массу воздуха:

$$\rho = \frac{\mu}{N_A} n. \quad (5.62)$$

Среднее расстояние между молекулами равно

$$\ell = \sqrt[3]{\frac{1}{n}}. \quad (5.63)$$

Средняя длина свободного пробега равна

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}. \quad (5.64)$$

Проверим размерность искомых величин.

$$[n] = \left[\frac{P}{kT} \right] = \frac{\text{Па} \cdot \text{К}}{\text{Дж} \cdot \text{К}} = \frac{\text{Н}}{\text{м}^2 \cdot \text{Н} \cdot \text{м}} = \text{м}^{-3},$$

$$[\rho] = \left[\frac{\mu}{N_A} n \right] = \frac{\text{кг} \cdot \text{моль}}{\text{моль} \cdot \text{м}^3} = \frac{\text{кг}}{\text{м}^3},$$

$$[\ell] = \left[\sqrt[3]{\frac{1}{n}} \right] = \sqrt[3]{\text{м}^3} = \text{м},$$

$$[\lambda] = \left[\frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} \right] = \frac{\text{м}^3}{\text{м}^2} = \text{м}.$$

Представим размерность исходных данных задачи в системе СИ и проведем расчет при $P = 1,013 \cdot 10^5$ Па, $T = 273$ К, $d = 3 \cdot 10^{-10}$ м:

$$n = \frac{1,013 \cdot 10^5}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 273} = 2,7 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3},$$

$$\rho = \frac{29 \cdot 10^{-3} \cdot 2,7 \cdot 10^{25}}{6 \cdot 10^{23}} = 1,3 \text{ кг/м}^3,$$

$$\ell = \sqrt[3]{\frac{1}{2,7 \cdot 10^{25}}} = 3,3 \cdot 10^{-9} \text{ м},$$

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi(3 \cdot 10^{-10})^2 \cdot 2,7 \cdot 10^{25}} = 9,4 \cdot 10^{-8} \text{ м.}$$

Пример 5.5. Для газовой смеси, состоящей из кислорода массой $m_1 = 1$ г и гелия массой $m_2 = 8$ г при температуре $t = 27$ °С, найдите внутреннюю энергию U .

Решение

Кислород – двухатомный газ, при температуре $t = 27$ °С колебательные степени свободы не возбуждаются, поэтому число степеней свободы для кислорода $i_1 = 5$. Гелий – одноатомный газ, число степеней свободы $i_2 = 3$. Полная внутренняя энергия всего количества смеси равна в соответствии с формулой (5.39):

$$U = \frac{1}{2} RT \left(5 \frac{m_1}{\mu_1} + 3 \frac{m_2}{\mu_2} \right).$$

Проверим размерность внутренней энергии:

$$[U] = \left[\frac{1}{2} RT \left(5 \frac{m_1}{\mu_1} + 3 \frac{m_2}{\mu_2} \right) \right] = \frac{\text{Дж} \cdot \text{К} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}}{\text{моль} \cdot \text{К} \cdot \text{кг}} = \text{Дж}.$$

Представим размерность данных задачи в системе СИ и проведем расчет:

$$m_1 = 1 \text{ г} = 10^{-3} \text{ кг}, m_2 = 8 \text{ г} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ кг}, T = 27 \text{ °С} + 273 = 300 \text{ К},$$

$$U = \frac{8,31 \cdot 300}{2} \left(5 \cdot \frac{10^{-3}}{32 \cdot 10^{-3}} + 3 \cdot \frac{8 \cdot 10^{-3}}{4 \cdot 10^{-3}} \right) = 7670 \text{ Дж} = 7,67 \text{ кДж}.$$

Пример 5.6. Пылинки массой $m = 10^{-18}$ г взвешены в воздухе. Определите толщину слоя воздуха, в пределах которого концентрация пылинок различается не более чем на 1 %. Температура T воздуха во всем объеме одинакова и равна 300 К.

Решение

При равновесном распределении пылинок концентрация их зависит только от координаты z по оси, направленной вертикально. В этом случае к распределению пылинок можно применить формулу, аналогичную формуле Больцмана (5.37). Так как в однородном поле силы тяжести $U = mgz$, то

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right). \quad (5.65)$$

По условию задачи, изменение Δn концентрации с высотой мало по сравнению с n ($\Delta n/n = 0,01$), поэтому без существенной погрешности изменение концентрации Δn можно заменить дифференциалом dn . После дифференцирования выражения (5.65) получим

$$dn = -n \frac{mg}{kT} \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right) dz. \quad (5.66)$$

С учетом формулы Больцмана (5.37) получим

$$dn = -n \frac{mg}{kT} dz. \quad (5.67)$$

Отсюда находим интересное нас изменение координаты z :

$$dz = -\frac{kT}{mg} \frac{dn}{n}. \quad (5.68)$$

Знак минус показывает, что положительным изменениям координаты ($dz > 0$) соответствует уменьшение относительной концентрации ($dn < 0$).

В формуле (5.68) опустим знак «минус» (в данном случае он несуществен) и заменим дифференциалы dz и dn конечными приращениями Δz и Δn :

$$\Delta z = -\frac{kT}{mg} \frac{\Delta n}{n}. \quad (5.69)$$

Подставим в формулу (5.69) значения величин: $\Delta n/n = 0,01$, $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К, $T = 300$ К, $g = 9,81$ м/с² и, произведя вычисления, найдем

$$\Delta z = 4,23 \text{ мм.}$$

Как видно из полученного результата, концентрация даже таких маленьких пылинок ($m = 10^{-18}$ г) очень быстро изменяется с высотой.

Пример 5.7. Барометр в кабине летящего самолета все время показывает одинаковое давление $P = 79$ кПа, благодаря чему летчик считает высоту h_1 полета неизменной. Однако температура воздуха

за бортом самолета изменилась с $t_1 = 5 \text{ }^\circ\text{C}$ до $t_2 = 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Какую ошибку Δh в определении высоты допустил летчик? Давление P_0 у поверхности Земли считайте нормальным.

Решение

Для решения задачи воспользуемся барометрической формулой (5.35).

Барометр может показывать неизменное давление P при различных температурах t_1 и t_2 за бортом только в том случае, если самолет находится не на высоте h_1 (которую летчик считает неизменной), а на некоторой другой высоте h_2 .

Запишем барометрическую формулу для этих двух случаев:

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{\mu g h_1}{RT_1}\right); \quad P = P_0 \exp\left(-\frac{\mu g h_2}{RT_2}\right), \quad (5.70)$$

где T_1 и T_2 – значения температуры по шкале Кельвина.

Найдем отношение P_0/P и обе части полученных равенств прологарифмируем:

$$\ln \frac{P_0}{P} = \frac{\mu g h_1}{RT_1}; \quad \ln \frac{P_0}{P} = \frac{\mu g h_2}{RT_2}. \quad (5.71)$$

Из полученных соотношений (5.71) выразим высоты h_2 и h_1 и найдем их разность:

$$\Delta h = h_2 - h_1 = \frac{R}{\mu g} \ln\left(\frac{P_0}{P}\right)(T_2 - T_1). \quad (5.72)$$

Подставим в выражение (5.72) значения физических величин и получим

$$\Delta h = -28,5 \text{ м.}$$

Знак «минус» означает, что $h_2 < h_1$ и, следовательно, самолет снизился на 28,5 м по сравнению с предполагаемой высотой.

Глава 6. ОСНОВЫ КЛАССИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

6.1. Первое начало термодинамики

6.1.1. Термодинамическая система. Внешние и внутренние параметры. Термодинамический процесс

6.1.1.1. Термодинамика

Слово «термодинамика» произошло от греч. слов *термос* – теплота, и *динамик* – сила. Термодинамика возникла как наука о движущих силах, возникающих при тепловых процессах, о закономерностях превращения энергии в различных макросистемах, как теория тепловых машин. *Макроскопические системы* (макросистемы, тела) – это такие тела, масштабы которых привычны для человека. В отличие от *статистической физики* (например, от *молекулярно-кинетической теории*) термодинамика не обращается к микроскопическому строению составляющих систему тел. Термодинамика не изучает явлений, происходящих с отдельными атомами и молекулами. Термодинамика оперирует такими величинами, которые могут быть либо непосредственно измерены (*объем V , давление P , температура T*), либо вычислены с помощью других измеряемых величин.

Термодинамический метод описания макроскопической системы состоит в изучении физических свойств системы путем анализа условий и количественных соотношений для процессов превращения энергии в системе.

6.1.1.2. Термодинамическая система

Термодинамической системой называют совокупность макроскопических тел, которые могут взаимодействовать между собой и с другими телами (внешней средой) – обмениваться с ними энергией и веществом. Термодинамическая система состоит из столь большого числа атомов, молекул и т.п., что ее состояние можно характеризовать макроскопическими параметрами: плотностью, давлением, концентрацией веществ, образующих термодинамическую систему. Простейшей термодинамической системой является *идеальный газ*.

Тела, не входящие в систему, называются *внешними* телами или *окружающей средой*.

Термодинамическая система может считаться *замкнутой*, если *отсутствует обмен веществом* между системой и окружающей средой.

Если система не поглощает и не отдает тепла, то она называется *адиабатически изолированной*.

6.1.1.3. Термодинамические параметры

Одна и та же система может иметь различные свойства или находиться в различных состояниях. Состояние системы определяется совокупностью измеренных физических величин – параметров. Различают внешние и внутренние параметры системы.

Внутренние параметры – это величины, характеризующие свойства самой системы – например, давление P и температура T .

Внешние параметры – это величины, характеризующие свойства внешних тел. В отсутствие внешних полей газ имеет единственный внешний параметр – объем V .

6.1.1.4. Равновесное состояние. Равновесные процессы

Если все параметры системы имеют определенные значения, остающиеся постоянными сколь угодно долго при неизменных внешних условиях, то такое состояние системы называется *равновесным*, или *квазистатическим*. Любое равновесное состояние изображается точкой на диаграммах P – V , V – T или P – T .

Неравновесное состояние. Состояние термодинамической системы называется неравновесным, если с течением времени параметры термодинамической системы изменяются. Неравновесное состояние не может быть изображено графически. Замкнутая и изолированная термодинамическая система с течением времени всегда самопроизвольно переходит в равновесное состояние и никогда самопроизвольно выйти из него не может.

Термодинамический процесс – это переход термодинамической системы из одного состояния в другое, сопровождающийся изменением хотя бы одного из параметров системы.

Все количественные выводы термодинамики применимы, строго говоря, только к *равновесным процессам*.

Процесс называют *равновесным*, если внешние условия меняются так медленно, что в любой момент времени систему можно считать равновесной. Именно равновесный процесс может быть изображен графически.

Термодинамика базируется на двух основных экспериментально установленных законах (*началах*) термодинамики, которые будут рассматриваться ниже.

6.1.2. Уравнения состояния идеального газа

6.1.2.1. Уравнение Клапейрона – Менделеева

В состоянии термодинамического равновесия все параметры макроскопической системы остаются неизменными сколь угодно долго при неизменных внешних условиях. Эксперимент показывает, что для данной массы любых газов, находящихся при одинаковых внешних условиях в состоянии равновесия, выполняется соотношение

$$\frac{P_1 V_1}{N_1} = \frac{P_2 V_2}{N_2} = \dots = \text{const} = \Theta, \quad (6.1)$$

где P , V , N – давление, объем и число молекул первого и второго газа соответственно. Полученное уравнение Клапейрона (6.1) является справедливым, если давление газа не превышает нескольких атмосфер.

Параметр Θ , имеющий размерность энергии, растет с ростом температуры и является естественной мерой температуры. Однако исторически принято измерять температуру в градусах. В статистической физике и термодинамике используется абсолютная шкала температур, температура измеряется в кельвинах (К). Абсолютная температура T связана с Θ соотношением

$$\Theta = kT, \quad (6.2)$$

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

За абсолютный нуль температуры принимается температура, при которой объем газа приближается к нулю при постоянном давлении газа. Температура в кельвинах и температура в градусах Цельсия связаны следующим соотношением:

$$T(\text{К}) = 273 + t(\text{°C}). \quad (6.3)$$

Отсюда следует, что $\Delta T = \Delta t$.

Число частиц газа $N = \frac{m}{\mu} N_A$; с учетом этого соотношения и из определения параметра Θ (6.2) уравнение (6.2) принимает вид

$$PV = \frac{m}{\mu} RT, \quad (6.4)$$

где R – универсальная газовая постоянная, $R = kN_A = 8,31$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹.

Уравнение (6.4) носит название *уравнения состояния идеального газа* или *уравнения Клапейрона – Менделеева*¹. Фактически оно было получено экспериментально для достаточно разреженных газов, т.е. для газов, в которых расстояния между молекулами значительно больше размеров молекул; на таких расстояниях молекулы газа практически не взаимодействуют, лишь при столкновениях молекул потенциальная энергия их взаимодействия становится сравнимой с кинетической энергией молекул, но столкновения происходят редко. Поэтому если в газе *средняя потенциальная энергия взаимодействия молекул значительно меньше их средней кинетической энергии, то такой газ называется идеальным*. С другой стороны, газ не может иметь слишком низкую плотность. Уравнение (6.4) справедливо, если выполняется следующее условие:

$$\lambda \ll L,$$

где L – характерный размер системы, например размер сосуда, в котором заключен газ.

6.1.2.2. Законы и уравнения термодинамики идеального газа

Законы и уравнения термодинамики идеального газа установлены в результате обобщения очень большого количества экспериментальных данных. Это такие законы и уравнения, как

закон Бойля – Мариотта:

$$PV = \text{const}, \quad (6.5)$$

если количество вещества ν и температура T постоянны (*изотермический процесс*);

¹ Строго говоря, уравнение (6.4) было записано Д.И. Менделеевым как обобщение уравнения Клапейрона (6.1) и закона Авогадро, гласящего, что при *нормальных условиях* объем одного моля *любого* газа равен 22,4 л, т. е.

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \text{const} = 8,31 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль}) \cdot$$

закон Гей – Люссака:

$$\frac{V}{T} = \text{const}, \quad (6.6)$$

если количество вещества ν и давление P постоянны (изобарический процесс);

закон Шарля:

$$\frac{P}{T} = \text{const}, \quad (6.7)$$

если количество вещества ν и объем V постоянны (изохорический процесс).

На рис. 6.1 – 6.3 представлены графики изотермических, изобарических и изохорических процессов соответственно.

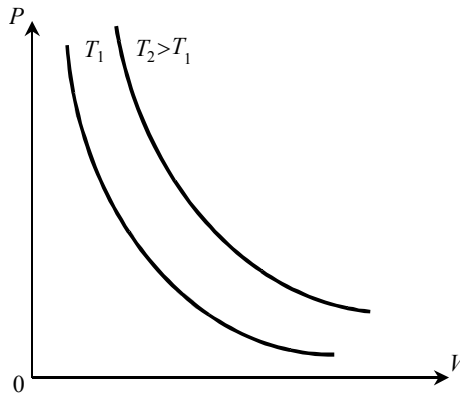


Рис. 6.1. Изотермы идеального газа

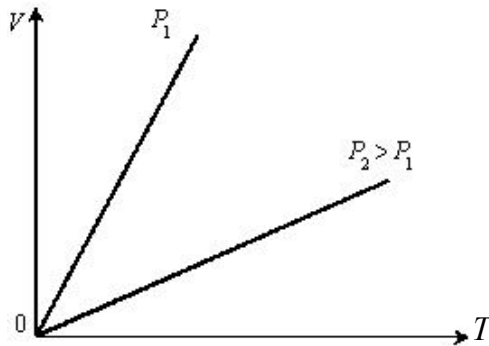


Рис. 6.2. Изобары идеального газа

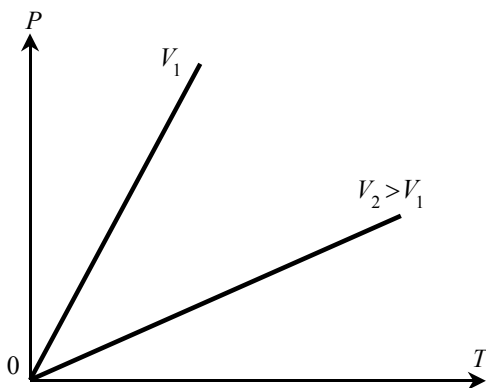


Рис. 6.3. Изохоры идеального газа

6.1.3. Внутренняя энергия термодинамической системы

Кроме термодинамических параметров P, V и T термодинамическая система характеризуется *некоторой функцией состояния* U , которая называется *внутренней энергией*.

Если обозначить *полную энергию* макросистемы через E , *кинетическую* и *потенциальную* энергию системы в целом через E_K и E_P , то полная энергия E системы будет равна

$$E = U + (E_K + E_P). \quad (6.8)$$

Сумма энергий E_K и E_P называется *внешней* энергией системы, а составляющая U полной энергии системы – энергией покоя, или *внутренней энергией*. В термодинамике движение системы как целого обычно не рассматривается, поэтому энергией системы оказывается ее внутренняя энергия U . Внутренняя энергия – внутренний параметр термодинамической системы. Она может изменяться только при взаимодействии системы с внешними телами. В изолированной системе, а также вне силовых полей, внутренняя энергия, как следует из закона сохранения энергии, не меняется. Это условие можно написать в виде

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

Это означает, что внутренняя энергия однозначно определяется состоянием системы: каждому состоянию системы присуще только

одно значение энергии. Изменение энергии при переходе системы из одного состояния в другое описывается соотношением

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

и не зависит от того, какие состояния принимала система в промежутке между начальным и конечным состояниями.

Считается, что изменение энергии не зависит от пути, по которому система переходит из одного состояния в другое, а определяется только параметрами начального и конечного состояний. Величины, обладающие таким свойством, называются *функциями состояния*. *Внутренняя энергия – функция состояния системы*.

Внутренняя энергия системы – параметр, подчиняющийся закону аддитивности: энергия системы равна сумме энергий частей, составляющих систему.

Как можно изменить внутреннюю энергию системы?

С точки зрения термодинамики существуют два принципиально различных взаимодействия системы с внешними телами и, следовательно, два способа изменения состояния.

Первый способ – совершение системой работы. Например, поршень перемещается в цилиндре (рис. 6.4) на расстояние $\Delta \ell$ под действием силы F . При этом совершается работа (в обычном механическом смысле), равная

$$A = F \Delta \ell . \quad (6.9)$$

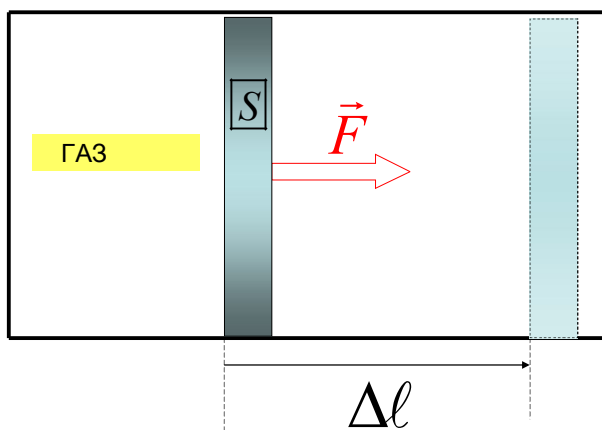


Рис. 6.4. Поршень совершает работу

Второй способ изменения состояния системы – осуществление теплообмена между системой и внешними телами. Первый способ связан с изменением внешних параметров системы, второй способ не связан с изменением внешних параметров системы. При том и другом взаимодействии происходит обмен энергией между системой и внешними телами.

Количество энергии, переданное системой (системе) в процессе расширения или сжатия газа, называют *работой* A . Работу A принято считать положительной, если при этом энергия передается от системы внешним телам (работу совершает система). В противном случае величина работы A считается отрицательной (работа совершается над системой).

Количество энергии, переданное системой (системе) в процессе теплообмена, называют *количеством теплоты*, или *теплотой* Q . Теплота Q считается *положительной*, если она передается от внешних тел к системе, и *отрицательной*, если она передается от системы внешним телам.

Передачей энергии путем совершения работы и путем теплообмена (*теплопередача*) обусловлены все процессы, происходящие с термодинамической системой. Такая передача энергии не должна сопровождаться переходом вещества от внешних тел к системе или от системы к внешним телам.

Таким образом, изменение внутренней энергии можно описать уравнением

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

где A^* – работа, совершаемая над системой; $A^* = -A$. Здесь A – работа, совершаемая самой системой над внешними телами.

Работу A можно вычислить по изменениям параметров самой системы (см. ниже).

6.1.4. Первое начало термодинамики

Основу термодинамики составляют ее первые два *начала*.

Первое начало устанавливает количественные соотношения, имеющие место при превращениях энергии из одних видов в другие. *Второе начало* определяет условия, при которых возможны эти превращения, т. е. определяет возможные направления протекания процессов (см. 6.3).

Первое начало термодинамики (закон сохранения энергии): количество тепла, сообщенное системе, идет на приращение внутренней энергии системы и на совершение работы над внешними телами:

$$\text{в интегральной форме } Q = \Delta U + A, \quad (6.10)$$

$$\text{в дифференциальной форме } \delta Q = dU + \delta A, \quad (6.11)$$

где δQ и δA – *элементарные* (бесконечно малые) теплота и работа;
 dU – *полный дифференциал* внутренней энергии (поскольку внутренняя энергия есть функция состояния).

6.1.5. Теплоемкость идеального газа

6.1.5.1. Понятие теплоемкости

Согласно первому закону термодинамики (6.10), (6.11), количество тепла δQ , сообщенное системе, идет на изменение ее внутренней энергии dU и работу δA , которую система совершает над внешними телами.

В термодинамическом описании процессов важную роль играет величина, называемая *теплоемкостью*.

Рассмотрим систему, которая получает энергию в процессе теплообмена. Пусть для нагревания системы на dT градусов потребовалось количество теплоты δQ .

Теплоемкостью тела (системы) называют количество тепла, которое необходимо сообщить этому телу, чтобы увеличить его температуру на один кельвин:

$$C = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (6.12)$$

$$\text{Размерность теплоемкости } [C] = \frac{\text{Дж}}{\text{К}}.$$

Теплоемкость, отнесенная к единице массы вещества, называется *удельной теплоемкостью* ($C^{уд}$):

$$C^{уд} = \frac{\delta Q}{m dT}. \quad (6.13)$$

$$\text{Размерность удельной теплоемкости } [C^{уд}] = \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{кг}}.$$

Теплоемкость, отнесенная к одному молу вещества, называется *молярной теплоемкостью* ($C^{\text{мол}}$):

$$C^{\text{мол}} = \frac{\delta Q}{\nu \cdot dT}. \quad (6.14)$$

Размерность молярной теплоемкости $[C^{\text{мол}}] = \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}}$.

Между молярной и удельной теплоемкостями существует очевидное соотношение:

$$C^{\text{мол}} = \mu C^{\text{уд}}, \quad (6.15)$$

где μ – молярная масса вещества.

6.1.5.2. Изохорическая теплоемкость

Теплоемкость зависит от процесса, при котором телу передается тепло. Если объем тела (в нашем случае газа) при нагревании остается постоянным, то соответствующая *теплоемкость* называется *изохорической*. Поскольку при этом процессе газ не совершает работу ($\delta A = PdV = 0$), то из формулы (6.12) следует, что изохорическая молярная теплоемкость $C_V^{\text{мол}}$ идеального газа

$$C_V^{\text{мол}} = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \frac{dU}{dT} \quad (6.16)$$

Из формулы (5.38) следует, что для одного моля газа изменение внутренней энергии $dU_{\text{мол}}$ равно

$$dU_{\text{мол}} = \frac{R}{2} (i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} + 2i_{\text{колеб}}) dT.$$

Тогда для молярной теплоемкости C_V при постоянном объеме получим:

$$C_V^{\text{мол}} = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \frac{dU}{dT} = \frac{i}{2} R. \quad (6.17)$$

6.1.5.3. Изобарическая теплоемкость

Если в процессе нагревания газа остается постоянным его давление, то соответствующая этому процессу *теплоемкость* называется

изобарической. Легко показать, что в случае идеального газа, подчиняющегося уравнению Менделеева – Клапейрона (6.4), изобарическая молярная теплоемкость $C_p^{\text{мол}}$ идеального газа

$$C_p^{\text{мол}} = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = C_v^{\text{мол}} + R = \frac{i+2}{2} R. \quad (6.18)$$

Полученная формула есть *уравнение Майера*, которое показывает, что молярная теплоемкость газа при постоянном давлении больше теплоемкости при постоянном объеме на величину R .

Зная $C_v^{\text{мол}}$ или $C_p^{\text{мол}}$, можно найти число степеней свободы молекулы данного газа i , а следовательно, судить о строении его молекул. На практике, однако, определяют не сами эти величины (что часто представляется затруднительным), а их отношение

$$\gamma = \frac{C_p^{\text{мол}}}{C_v^{\text{мол}}} = \frac{i+2}{i}, \quad (6.19)$$

называемое *коэффициентом (постоянной) Пуассона*, или *показателем адиабаты*.

6.1.5.4. Теплоемкость в других изопроцессах

Количество теплоты Q , сообщаемое системе, зависит от условий нагревания (от вида процесса). Следовательно, теплоемкость системы также зависит от вида процесса: определение теплоемкости неоднозначно. В изотермическом процессе, например, температура системы не меняется ($\Delta T = 0$) и поэтому, согласно определению теплоемкости, в этом процессе $C_T \rightarrow \infty$. В адиабатическом процессе, идущем без теплообмена с окружающей средой (см. ниже), теплоемкость $C_S = 0$.

6.1.5.5. Трудности классической теории теплоемкости

Согласно формулам (6.17), (6.18), теплоемкость идеального газа должна быть числом кратным $R/2$ и не зависеть от температуры. Однако эксперимент показывает, что достаточно хорошее совпадение экспериментальных данных с теоретическими выводами наблюдается лишь в случае одноатомных газов. Для многоатомных газов теплоемкость оказывается функцией температуры.

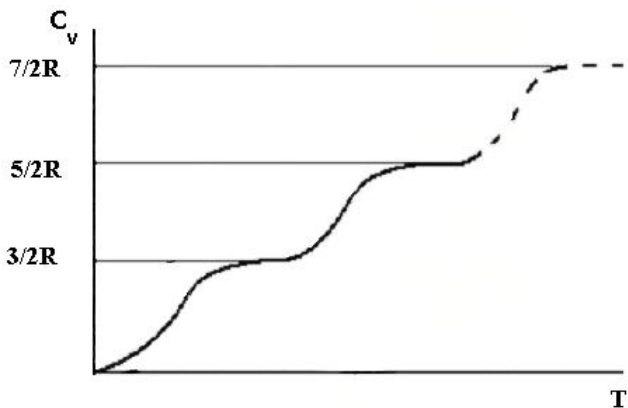


Рис. 6.5. Экспериментальная зависимость C_v от T для двухатомных газов

Из рис. 6.5 видно, что теплоемкость двухатомных молекул ступенчато растет с ростом температуры, как если бы степени свободы молекулы «включались» при разных температурах. В широком диапазоне температур (от нескольких кельвинов до тысяч кельвинов) теплоемкость соответствует уравнению $C_v^{\text{мол}} = \frac{5}{2}R$ – молекула ведет себя как молекула с жесткой связью. Значения теплоемкости $C_v^{\text{мол}} = \frac{7}{2}R$ для большинства газов нельзя достичь экспериментально, так как при столь высоких температурах происходит диссоциация молекул – молекулы распадаются на атомы.

Объяснить такую температурную зависимость теплоемкости газов можно лишь на основе квантовых представлений. В соответствии с этими представлениями, энергия вращательного $E_{\text{вр}}$ и колебательного $E_{\text{кол}}$ движений может принимать строго определенный, причем дискретный, набор значений. Для того чтобы молекула начала вращаться или для того чтобы возникли колебания ее атомов, молекуле необходимо сообщить энергию, превышающую соответственно значение $E_{\text{вращ}}$ или $E_{\text{кол}}$. Такая энергия может быть получена молекулой при столкновении с другой молекулой, если кинетическая энергия последней достаточно велика. Кинетическая энергия молекулы $\sim kT$, следовательно, для возникновения вращения необходимо, чтобы

$T \geq \frac{E_{\text{вр}}}{k} = T_{\text{вращ}}$, для возникновения колебаний – $T \geq \frac{E_{\text{кол}}}{k} = T_{\text{кол}}$. Значения $T_{\text{вращ}}$ и $T_{\text{кол}}$ для различных газов приведены в табл. 6.1.

Таблица 6.1

| Газ | $T_{\text{кол}}, \text{K}$ | $T_{\text{вращ}}, \text{K}$ |
|----------------|----------------------------|-----------------------------|
| O ₂ | 2300 | 2,1 |
| CO | 3050 | 2,8 |
| N ₂ | 3400 | 2,9 |

Конечно, при любой температуре газа в нем есть молекулы с достаточно высокими энергиями. Но для того чтобы теплоемкость приняла значение $C_V^{\text{мол}} = \frac{5}{2}R$ или $C_V^{\text{мол}} = \frac{7}{2}R$, во вращательном и колебательном движениях должны участвовать большинство молекул. Поэтому реальные значения температур, при которых теплоемкость достигает соответствующих значений, превышают приведенные в табл. 6.1.

Таким образом, *температурная зависимость теплоемкости газов – это проявление квантовых законов движения и взаимодействия молекул.*

6.2. Политропические процессы

6.2.1. Понятие политропического процесса

Политропическими процессами называются процессы, происходящие при постоянной теплоемкости. Следовательно, при этих процессах газ, кроме уравнения состояния, подчиняется дополнительно условию

$$C^{\text{мол}} = \text{const}, \quad (6.20)$$

где $C^{\text{мол}}$ – молярная теплоемкость.

Чтобы найти уравнение политропического процесса для идеального газа, надо подставить в уравнение (6.11) вместо δQ выражение

$$\frac{m}{\mu} C^{\text{мол}} dT = \frac{m}{\mu} C_V^{\text{мол}} dT + PdV$$

или

$$\frac{m}{\mu} (C^{\text{мол}} - C_V^{\text{мол}}) R \cdot dT = RP \cdot dV. \quad (6.21)$$

Из уравнения (6.4) следует, что

$$d(PV) = \frac{m}{\mu} R \cdot dT$$

или

$$V \cdot dP + P \cdot dV = \frac{m}{\mu} R \cdot dT.$$

После подстановки в уравнение (6.21) получим

$$(C^{\text{мол}} - C_V^{\text{мол}}) \cdot (P \cdot dV + V \cdot dP) = RP \cdot dV. \quad (6.22)$$

Тогда, с учетом уравнения Майера (6.18),

$$(C^{\text{мол}} - C_P^{\text{мол}}) \frac{dV}{V} + (C^{\text{мол}} - C_V^{\text{мол}}) \frac{dP}{P} = 0.$$

Введем величину

$$n = \frac{C^{\text{мол}} - C_P^{\text{мол}}}{C^{\text{мол}} - C_V^{\text{мол}}}, \quad (6.23)$$

называемую *показателем политропы*.

Уравнение политропического процесса может быть записано в виде

$$PV^n = \text{const}. \quad (6.24)$$

Все рассмотренные выше изопроцессы, как и рассмотренный ниже адиабатический процесс, являются политропическими.

В табл. 6.2 представлены значения C для различных политропических процессов.

Таблица 6.2

| Процесс | n | C |
|----------------|----------|----------|
| Изобарический | 0 | C_P |
| Изотермический | 1 | ∞ |
| Изохорический | ∞ | C_V |
| Адиабатический | γ | 0 |

6.2.2. Адиабатический процесс

6.2.2.1. Условие адиабатического процесса

Адиабатический процесс осуществляется без теплообмена с внешней средой. Это значит, что система должна быть теплоизолирована, помещена в адиабатическую оболочку (оболочку абсолютно нетеплопроводную). Математически условие адиабатического процесса записывается в виде

$$Q = 0.$$

Первое начало термодинамики для адиабатического процесса принимает следующий вид:

$$-\Delta U = A.$$

Это означает, что если система (газ) адиабатически сжимается (работа отрицательная), то внутренняя энергия системы увеличивается, повышается температура. В технике это явление используют в дизельном двигателе внутреннего сгорания для воспламенения топлива. Если система (газ) расширяется, то работа над внешними телами совершается за счет внутренней энергии, система охлаждается. В технике адиабатическое расширение используют для получения низких температур.

Практически адиабатический процесс осуществляется при достаточно быстром сжатии или расширении, столь быстром, что за время протекания процесса изменением энергии в результате теплообмена можно пренебречь и считать, что $Q = 0$. Однако время протекания такого процесса почти всегда больше времени релаксации, поскольку в газе давление достигает равновесного значения за время порядка 10^{-16} с; условие равновесности процесса практически всегда хорошо выполняется. Как будет показано ниже, в адиабатическом процессе сохраняется *энтропия* S , поэтому иногда такой процесс называют *изэнтропическим*.

6.2.2.2. Уравнения адиабатического процесса

Уравнения адиабатического процесса – *уравнения Пуассона*:

$$\left. \begin{aligned} P_1 V_1^\gamma &= P_2 V_2^\gamma, \\ T_1 V_1^{\gamma-1} &= T_2 V_2^{\gamma-1}, \\ \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^\gamma &= \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\gamma-1} \end{aligned} \right\} \quad (6.25)$$

где γ – показатель степени адиабаты, или коэффициент (постоянная) Пуассона, $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$.

6.2.3. Работа идеального газа в политропических процессах

Работа силы давления F при бесконечно малом перемещении поршня $d\ell$ есть $\delta A = Fd\ell$. Поскольку сила определяется как $F = PS$, где P – давление газа, S – площадь поршня, то $\delta A = PSd\ell$. Так как произведение $Sd\ell$ есть изменение объема dV , то элементарная работа равна

$$\delta A = PdV, \quad (6.26)$$

а полная работа равна

$$A = \int_{V_1}^{V_2} PdV. \quad (6.27)$$

и графически может быть представлена площадью, ограниченной графиком процесса, отрезком V_1V_2 на оси абсцисс и ординатами, соответствующими объемам V_1 и V_2 (заштрихованная площадь на рис. 6.6)

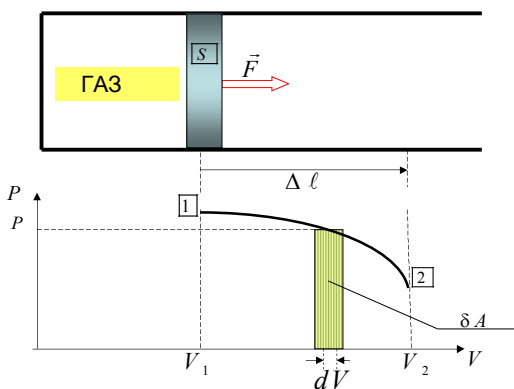


Рис. 6.6. Работа идеального газа в произвольном процессе

Изобарический процесс ($P = \text{const}$)

Для изобарического процесса работа графически представлена площадью прямоугольника, ограниченного изобарой 1–2, отрезком V_1V_2 и ординатами, соответствующими объемам V_1 и V_2 (рис. 6.7).

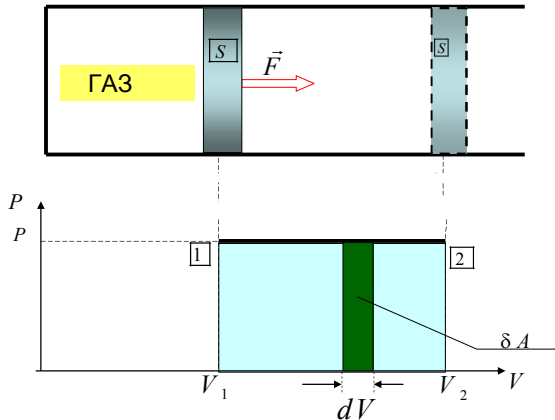


Рис. 6.7. Работа идеального газа в изобарическом процессе

$$\delta A = PdV \Rightarrow A = \int_1^2 PdV = P \int_1^2 dV = P(V_2 - V_1) \quad (6.28)$$

или

$$\delta A = \frac{m}{\mu} R dT \Rightarrow A = \int_{T_1}^{T_2} \frac{m}{\mu} R dT = \frac{m}{\mu} R(T_2 - T_1) \Rightarrow A = \frac{m}{\mu} R \Delta T. \quad (6.29)$$

Изохорический процесс ($V = \text{const}$):

$$A = 0, \text{ так как } \Delta V = 0. \quad (6.30)$$

Изотермический процесс ($T = \text{const}$):

$$A = \int_1^2 PdV = \int_1^2 \frac{m}{\mu} \frac{RT}{V} dV = \frac{m}{\mu} RT \int_1^2 \frac{dV}{V} = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (6.31)$$

Адиабатический процесс ($Q = 0$)

Так как $PV^\gamma = \text{const}$, то

$$PV^\gamma = P_1V_1^\gamma \Rightarrow P = \frac{P_1V_1^\gamma}{V^\gamma}.$$

Тогда

$$\begin{aligned} A &= \int_{V_1}^{V_2} PdV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{P_1V_1^\gamma}{V^\gamma} dV = P_1V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma} = \frac{P_1V_1^\gamma}{-\gamma+1} \left(\frac{1}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_1^{\gamma-1}} \right) = \\ &= \frac{P_1V_1}{\gamma-1} \left(1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right) \end{aligned}$$

или, с учетом уравнения Клапейрона – Менделеева:

$$A = \frac{m}{\mu} \frac{RT_1}{\gamma-1} \left(1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right). \quad (6.32)$$

Работу идеального газа в адиабатическом процессе можно выразить и так:

$$A = -\frac{i}{2} \frac{m}{\mu} R\Delta T = \frac{m}{\mu} C_V^{\text{мол}} (T_1 - T_2). \quad (6.33)$$

Таким образом, работа, совершаемая газом при адиабатическом расширении, прямо пропорциональна изменению температуры.

6.2.4. Адиабата и изотерма (сравнение)

Поскольку в системе координат (P, V) график адиабаты спадает быстрее ($\gamma > 1$), чем изотерма, то адиабата *пересекает* семейство изотерм, построенных для разных температур (рис. 6.8).

На рис. 6.8 видно, что при адиабатическом расширении от V_0 до V_1 газ совершает меньшую работу, чем при изотермическом расширении; при адиабатическом сжатии газа от V_0 до V_2 внешние силы совершают большую работу, чем при изотермическом сжатии.

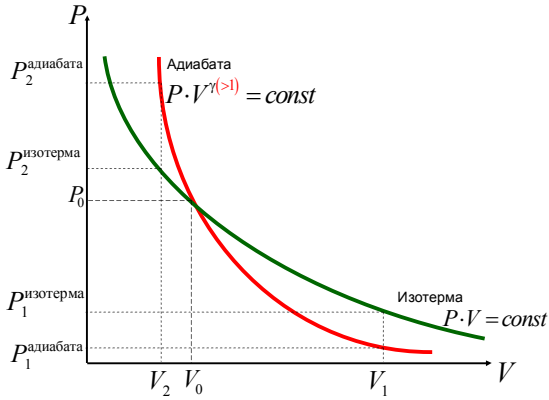


Рис. 6.8. Сравнение изотермы и адиабаты

6.2.5. Первое начало термодинамики для изопроцессов

6.2.5.1. Изохорический процесс

Для изохорического процесса

$$V = \text{const} \Rightarrow dV = 0 \Rightarrow \delta A = 0 \Rightarrow \delta Q = dU = \nu C_V^{\text{мол}} \cdot dT,$$

$$Q = \nu C_V^{\text{мол}} \Delta T. \quad (6.34)$$

6.2.5.2. Изобарический процесс

Для изобарического процесса

$$P = \text{const} \Rightarrow \delta Q = dU + \delta A = \nu C_V^{\text{мол}} \cdot dT + \nu R \cdot dT = \nu C_P^{\text{мол}} \cdot dT,$$

$$Q = \nu C_P^{\text{мол}} \Delta T. \quad (6.35)$$

6.2.5.3. Изотермический процесс

Для изотермического процесса

$$T = \text{const} \Rightarrow dT = 0 \Rightarrow dU = 0 \Rightarrow \delta Q = \delta A,$$

$$Q = A = \nu RT \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (6.36)$$

6.2.5.4. Адиабатический (изэнтропический) процесс

Для адиабатического (изэнтропического) процесса

$$S = \text{const} \Rightarrow \delta Q = 0 \Rightarrow \delta A = -dU,$$

$$A = -\Delta U = -\nu C_V \Delta T. \quad (6.37)$$

6.3. Второе и третье начала термодинамики

6.3.1. Обратимые и необратимые процессы

Если в результате какого-либо процесса система переходит из состояния A в другое состояние B , и если возможно вернуть систему хотя бы одним способом в исходное состояние A и при том так, чтобы во внешней среде не произошло никаких изменений, то этот процесс называется *обратимым*. Обратимым может быть только равновесный процесс. В противном случае процесс называется *необратимым*.

Все *реальные* процессы в природе – необратимы, например, *явления переноса (кинетические явления)* (см. 5.2.5):

диффузия – явление выравнивания плотности или концентрации вещества;

вязкость – явление выравнивания (по модулю) скорости движения потока частиц вещества;

теплопроводность – явление выравнивания температуры системы.

6.3.2. Круговые процессы (циклы). Работа цикла. КПД тепловой машины

Особое место в термодинамике занимают круговые процессы (циклы), так как на их основе работают все тепловые машины.

Рассмотрим идеальный тепловой двигатель. Он состоит из трех основных частей (рис. 6.9):

– рабочего тела (в идеальном тепловом двигателе это идеальный газ);

- нагревателя (тела, температура T_H которого больше, чем температура рабочего тела);
- холодильника (тела, температура T_X которого меньше, чем температура рабочего тела).

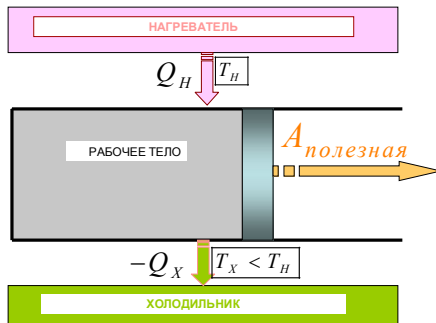


Рис. 6.9. Идеальный тепловой двигатель

Круговым процессом (циклом), называют такой процесс, в результате которого термодинамическая система возвращается в исходное состояние. На диаграммах состояния равновесные круговые процессы изображаются в виде замкнутых кривых.

Рассмотрим произвольный (**равновесный**) круговой процесс, совершаемый идеальным газом (рис. 6.10). Этот процесс можно разбить на два этапа: расширение (кривая $1a2$) и сжатие (кривая $2b1$).

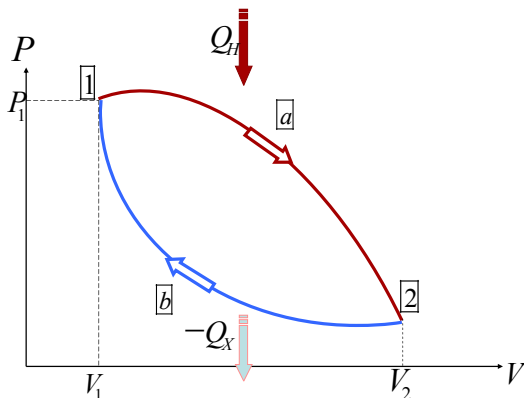


Рис. 6.10. Произвольный круговой процесс

Нагреватель сообщает газу в результате теплообмена некоторое количество теплоты, и газ нагревается до температуры T_n . При этом газ расширяется и совершает *положительную* работу A_{1a2} , равную площади под кривой $1a2$ (рис. 6.11).

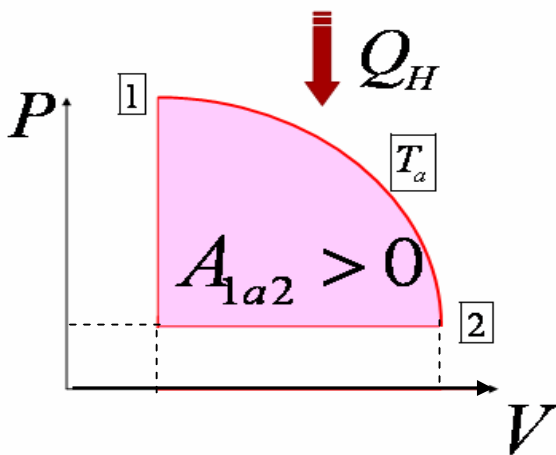


Рис. 6.11. Нагрев и расширение газа

Для процесса $1a2$ первое начало термодинамики можно записать так:

$$Q_H = U_2 - U_1 + A_{1a2}. \quad (6.38a)$$

Чтобы вернуть поршень в первоначальное состояние, приведем рабочее тело в тепловой контакт с телом, температура которого T_n меньше температуры газа (например, просто с окружающей средой) и сожмем газ. Для сжатия газа внешние силы совершают *положительную* работу (равную площади под кривой $2b1$), а газ при этом совершает *отрицательную* работу A_{2b1} (рис. 6.12).

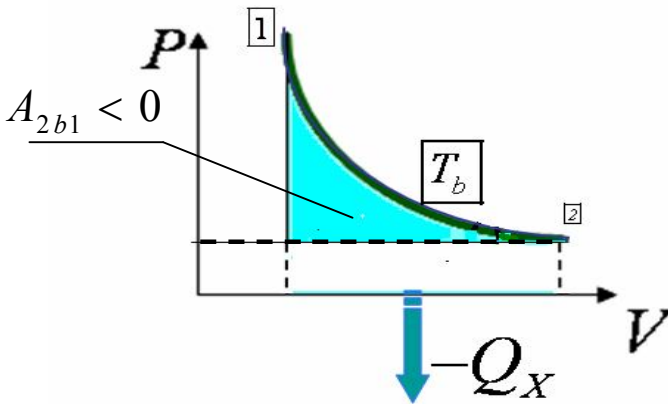


Рис. 6.12. Охлаждение и сжатие газа

В результате теплообмена газ отдаст холодильнику количество тепла $(-|Q_X|)$. Для процесса $2b1$ первое начало термодинамики можно записать так:

$$-|Q_X| = (U_1 - U_2) + A_{2b1}. \quad (6.38б)$$

Следовательно, за цикл газ совершает *положительную* работу, равную площади, ограниченной кривой $1a2b1$ (рис. 6.13).

Такой цикл называется *прямым* циклом, или *циклом тепловой машины (теплового двигателя)*. При прямом цикле система получает некоторое количество тепла, и газ совершает работу $A_{\text{полез}} = A_{1a2} + A_{2b1}$ за счет сообщенной ему теплоты.

Если бы круговой процесс протекал в обратном направлении (против часовой стрелки), то суммарная работа, совершенная газом за цикл, оказалась бы отрицательной. Такой цикл называется *обратным циклом*, или *циклом холодильной машины*. В обратном цикле над газом совершается работа и от него отводится тепло.

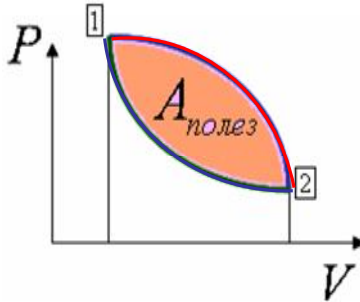


Рис. 6.13. Работа газа в круговом процессе

Сложим равенства (6.37) и (6.38). Получим соотношение

$$Q_H - |Q_X| = A_{1a2} + A_{2b1} = A_{\text{полезн}}. \quad (6.39)$$

Тепловой двигатель совершил круговой процесс. При этом нагреватель отдал рабочему телу количество теплоты Q_H ; холодильник получил количество теплоты $|Q_X|$; двигатель совершил полезную работу (6.39).

Степень термодинамического совершенства и экономичности теплового двигателя характеризуется термическим коэффициентом полезного действия (КПД).

Термический коэффициент полезного действия теплового двигателя

$$\eta = \frac{A_{\text{полезн}}}{Q_H} = \frac{Q_H - |Q_X|}{Q_H}. \quad (6.40)$$

Если бы можно было осуществить круговой процесс без контакта с окружающей средой, т.е. без контакта с телом, температура которого меньше температуры нагревателя, $Q_X = 0$, то коэффициент полезного действия такой тепловой машины был бы равен единице.

Первое начало термодинамики не запрещает строить такой тепловой двигатель – вечный двигатель второго рода. Но многочисленные эксперименты показывают, что такой двигатель невозможен. И об этом говорит второе начало термодинамики.

Второе начало термодинамики запрещает существование вечного двигателя второго рода, т.е. такого периодически действующего двигателя, который получал бы тепло от одного источника и превращал это тепло полностью в работу.

6.3.3. Обратимый циклический процесс (цикл) Карно и его КПД

6.3.3.1. Цикл Карно

В тепловом двигателе работу совершает газ в процессе расширения. Но этот процесс не может быть бесконечным. После расширения газ необходимо сжать, т.е. вернуть газ в исходное состояние. Следовательно, газ должен совершать *круговой процесс*.

Рассмотрим мысленную (идеальную) модель, демонстрирующую как может быть осуществлен такой цикл – цикл Карно с идеальным газом в качестве рабочего вещества.

1) Для того чтобы газ в течение цикла *совершил полезную работу* необходимо, чтобы работа в процессе расширения была больше, чем в процессе сжатия. А это возможно лишь в том случае, когда во всех промежуточных точках давление (а следовательно, и температура) при сжатии меньше, чем при расширении.

2) Если рабочее тело – идеальный газ, то процесс передачи тепла выгоднее провести при $T = \text{const}$ (изотермическое расширение). При этом $\Delta U = 0$ и $Q_H = A$. Кроме того, изотермический процесс – единственный обратимый процесс.

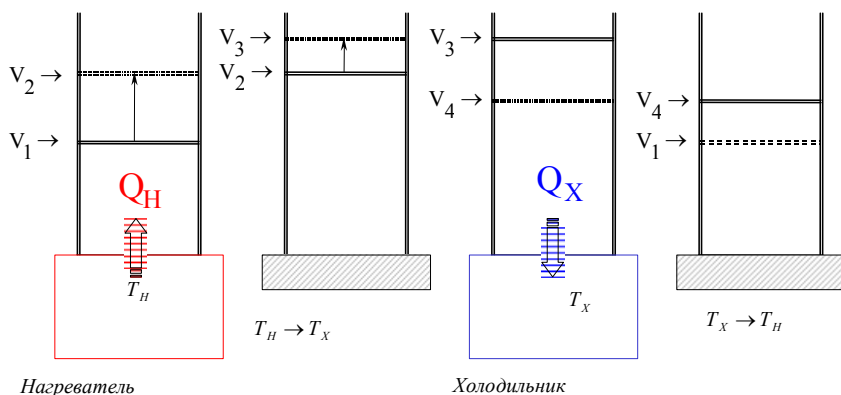


Рис. 6.14. Работа теплового двигателя по циклу Карно

3) Затем идеальный газ расширится адиабатически и при этом совершит дополнительную работу. При этом его температура уменьшится (так как сжимать газ необходимо при более низкой температуре). Затем газ возвратится в первоначальное состояние – рис. 6.14:

Изобразим на диаграмме P - V цикл Карно (рис. 6.15). Он состоит из двух изотерм (1-2 и 3-4) и двух адиабат (2-3 и 4-1), которые образуют криволинейный четырехугольник.

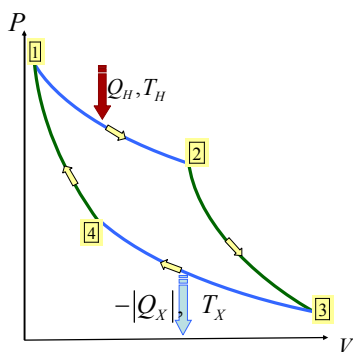


Рис. 6.15. График цикла Карно

Изопроцессы в цикле Карно:

$V_1 \rightarrow V_2$ – изотермическое расширение (рис. 6.16, а):

$$T_H = \text{const} \Rightarrow Q_H = A_{1-2} = \nu RT_H \ln \frac{V_2}{V_1}; \quad (6.41)$$

$V_2 \rightarrow V_3$ – адиабатическое расширение и охлаждение (рис. 6.16, а):

$$Q_H = 0 \Rightarrow A_{2-3} = -\Delta U_{2-3} = -\nu \cdot C_v^{\text{мол}} \cdot (T_X - T_H); \quad (6.42)$$

$V_3 \rightarrow V_4$ – изотермическое сжатие (рис. 6.16, б):

$$T_X = \text{const} \Rightarrow; A_{3-4} = \nu RT_X \ln \frac{V_4}{V_3} = Q_X = -|Q_X| \quad (6.43)$$

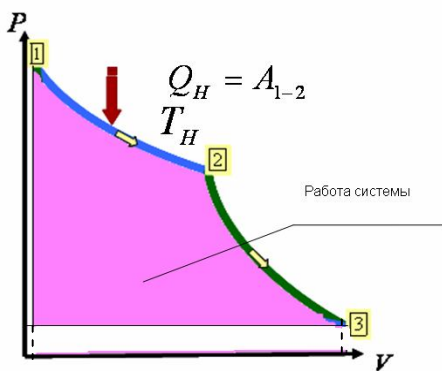
Отрицательное тепло газ отдаёт холодильнику.

Холодильник получает **положительное** тепло:

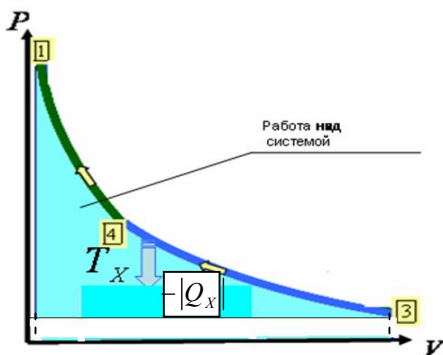
$$|Q_X| = \nu RT_X \ln \frac{V_3}{V_4} > 0$$

$V_4 \rightarrow V_1$ – адиабатическое сжатие и нагревание (рис. 6.16, б):

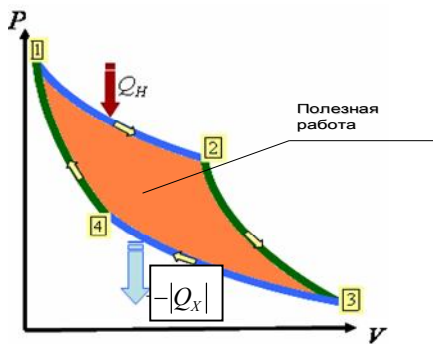
$$Q_X = 0 \Rightarrow A_{4-1} = -\Delta U_{4-1} = -\nu \cdot C_v^{\text{мол}} \cdot (T_H - T_X). \quad (6.44)$$



а



б



в

Рис. 6.16. Цикл Карно:
 а – изотермическое расширение;
 б – изотермическое сжатие;
 в – полная работа

6.3.3.2. КПД цикла Карно

Рассчитаем термический коэффициент полезного действия идеальной тепловой машины, работающей по циклу Карно (см. 6.40):

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

Из уравнений (6.41) – (6.44) следует, что полная работа в цикле Карно (рис. 6.16, в) равна

$$A = A_{1-2} + A_{2-3} + A_{3-4} + A_{4-1} = \nu RT_H \ln \frac{V_2}{V_1} - \nu RT_X \ln \frac{V_3}{V_4} = Q_H - |Q_X|.$$
$$\eta = \frac{\nu RT_H \ln \frac{V_2}{V_1} - \nu RT_X \ln \frac{V_3}{V_4}}{\nu RT_H \ln \frac{V_2}{V_1}}.$$

Так как 2-3 и 4-1 – адиабаты, то

$$\left. \begin{aligned} T_H V_1^{\gamma-1} &= T_X V_4^{\gamma-1} \\ T_H V_2^{\gamma-1} &= T_X V_3^{\gamma-1} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4},$$

следовательно,

$$\eta = \frac{T_H - T_X}{T_H}. \quad (6.45)$$

Итак, КПД идеального цикла Карно зависит только от температуры нагревателя и холодильника.

Термический коэффициент полезного действия любой тепловой машины, работающей в интервале температур T_H и T_X , не может быть больше КПД машины, работающей по циклу Карно в том же интервале температур.

6.3.3.3. Предельный характер КПД цикла Карно

Если система совершает круговой процесс, вступая в теплообмен только с двумя различно нагретыми телами, то единственно возможным равновесным циклом оказывается цикл Карно. Любой другой

цикл, отличный от цикла Карно, будет неравновесным: не существует другого процесса, кроме изотермического, при котором теплообмен системы с нагревателем (или холодильником) был бы равновесным. Всякий другой процесс сопровождается изменением температуры системы на конечную величину, а теплообмен между двумя различно нагретыми телами – неравновесный, необратимый процесс.

Таким образом, если система совершает цикл, вступая в теплообмен только с двумя телами различной температуры, то возможен либо равновесный, обратимый цикл Карно (состоящий из двух изотерм и двух адиабат), либо цикл неравновесный, необратимый.

В реальных тепловых машинах процесс теплообмена осуществляется при конечных значениях разностей температур T_H и T_X и поэтому он необратим. Термический КПД любой реальной тепловой машины всегда меньше КПД машины Карно. Термический КПД цикла Карно оказывается, таким образом, верхним пределом для КПД тепловых машин, работающих в заданном интервале температур:

$$\eta_{\text{реальный}} = \frac{Q_H - Q_X}{Q_H} \leq \eta_{\text{Карно}} = \frac{T_H - T_X}{T_H};$$

здесь знак равенства относится к обратимому циклу, знак неравенства – к необратимому циклу.

Это утверждение составляет *первую часть теоремы Карно*. *Вторая часть* теоремы: коэффициент полезного действия цикла Карно не зависит от рабочего вещества и от конструкции двигателя. Если допустить, что КПД одной из машин Карно больше КПД другой машины Карно, работающей в том же интервале температур, то, заставив машины работать в противоположных направлениях, мы придем в противоречие со вторым началом термодинамики.

Поскольку

$$\eta = \frac{Q_H - Q_X}{Q_H} < 1, \tag{6.46}$$

то для машины Карно это условие принимает вид

$$\eta = \frac{T_H - T_X}{T_H} < 1. \tag{6.47}$$

Последнее условие означает, что мы не можем получить $T_X = 0$. Считается, что абсолютный нуль температур недостижим.

6.3.4. Энтропия и ее свойства. Неравенство Клаузиуса

6.3.4.1. Приведенная теплота

Из первого начала термодинамики следует существование свойства системы, называемого внутренней энергией. Из второго начала термодинамики следует существование еще одного свойства термодинамической системы, обладающего, как и внутренняя энергия, двумя особенностями:

1. Изменение этого свойства не зависит от пути перехода системы из одного состояния в другое, а зависит лишь от начального и конечного состояний.

2. Если система совершает равновесный круговой процесс, то суммарное изменение свойства системы равно нулю.

Свойства системы, обладающие такими особенностями, называются *функциями состояния*. Следовательно, из второго начала вытекает существование еще одной функции состояния.

Как было показано выше, для обратимого кругового процесса Карно

$$\eta = 1 - \frac{Q_X}{Q_H} = 1 - \frac{T_X}{T_H}, \quad (6.48)$$

где Q_H – количество теплоты, получаемое системой от нагревателя;

Q_X – количество теплоты, отдаваемое системой охладителю;
 T_H и T_X – температуры нагревателя и холодильника соответственно.

Из последнего равенства следует, что

$$\frac{Q_H}{T_H} = \frac{Q_X}{T_X}. \quad (6.49)$$

Отношение количества теплоты, полученного системой в изотермическом процессе, к температуре этого процесса называется *приведенной теплотой*.

6.3.4.2. Энтропия

Приведенная теплота при переходе системы из состояния 1 в состояние 3 (см. рис. 6.16, в) по пути 1-2-3 равна приведенной теплоте при переходе системы из состояния 1 в состояние 3 по пути 1-4-3. Это дает право утверждать, что существует некоторое физическое свойство системы, являющейся функцией состояния. Это свойство принято называть *энтропией*. Оно присуще всякой термодинамической системе, а не только системе, совершающей цикл Карно.

Учитывая, что отдаваемая системой теплота *отрицательна* ($Q_X = -|Q_X|$), можно записать

$$\frac{Q_H}{T_H} + \frac{|Q_X|}{T_X} = 0. \quad (6.50)$$

Это условие означает, что сумма приведенных теплот системы, совершившей *круговой* равновесный процесс, равна нулю (учитывая, что Q_X – величина отрицательная):

$$\frac{Q_H}{T_H} - \left(\frac{-|Q_X|}{T_X} \right) = \frac{Q_H}{T_H} + \frac{|Q_X|}{T_X} = 0. \quad (6.51)$$

Можно считать, что тепло передается в виде последовательности (суммы) порций δQ_i :

$$\frac{Q_H}{T_H} = \sum_i \frac{\delta Q_{Hi}}{T_H} \quad \text{и} \quad \frac{|Q_X|}{T_X} = \sum_i \frac{|\delta Q_{Xi}|}{T_X}, \quad (6.52)$$

где $\frac{\delta Q_{Hi}}{T_H}$ и $\frac{\delta Q_{Xi}}{T_X}$ – *приведенные количества тепла*, переданные телу (или отданные телом) при температуре нагревателя T_H или холодильника T_X соответственно на бесконечно малом участке изотермического процесса.

Строгий теоретический анализ показывает, что в *любом обратимом* круговом процессе

$$\sum_i \frac{\delta Q_i}{T} = 0 \quad \text{или} \quad \oint \frac{\delta Q}{T} = 0, \quad (6.53)$$

т.е. для *любого обратимого* процесса подынтегральное выражение в формуле (6.53) можно представить как приращение *энтропии* dS :

$$\frac{\delta Q}{T} = dS. \quad (6.54)$$

В результате интегрирования по всей последовательности процессов передачи тепла получим в общем случае

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \Delta S. \quad (6.55)$$

Тогда выражение (6.53) можно переписать в виде

$$\Delta S = \oint \frac{\delta Q}{T} = 0, \quad (6.56)$$

следовательно, *изменение энтропии изолированной ($\delta Q = 0$) системы, совершившей обратимый круговой процесс, равно нулю, т.е. энтропия сохраняется.*

Уравнение (6.55) может служить математической интерпретацией второго начала термодинамики для равновесных процессов.

В формулировке Зоммерфельда второе начало термодинамики звучит так: «Каждая термодинамическая система обладает функцией состояния, называемой энтропией. Энтропия вычисляется следующим образом. Система переводится из произвольно выбранного начального состояния 1 в соответствующее конечное состояние 2 через последовательность состояний равновесия, вычисляются все подводимые при этом порции тепла δQ , делится каждая на соответствующую ей абсолютную температуру и все полученные таким образом значения суммируются. При реальных (в современной терминологии – *необратимых*) процессах энтропия изолированной системы возрастает».

Подчеркнем, что выбор отдельных обратимых процессов или пути интегрирования в (6.55), (6.56) может не иметь ничего общего с тем, каким образом в действительности система переходит из состояния 2 в состояние 1. Поскольку энтропия является функцией состояния, т.е. величиной, которая не зависит от того, каким путем было достигнуто это состояние, то выбор пути обратимого процесса не имеет значения.

6.3.4.3. Неравенство Клаузиуса

Для *необратимых* процессов в *изолированных* системах ($\delta Q = 0$) изменение энтропии *за цикл* описывается выражением

$$\Delta S = \oint \frac{\delta Q}{T} > 0, \quad (6.57)$$

следовательно, энтропия изолированной системы может либо возрастать (в случае *необратимых* процессов), либо оставаться постоянной (в случае *обратимых* процессов):

$$\Delta S = \oint \frac{\delta Q}{T} \geq 0. \quad (6.58)$$

Неравенство (6.58) называется *неравенством Клаузиуса*.

Замечание. Если процесс протекает в изолированной системе (*адиабатический* процесс), то

$$\delta Q = 0 \Rightarrow \Delta S = 0 \Rightarrow S = \text{const}.$$

Поэтому адиабатический процесс и называют изэнтропическим процессом (см. 6.2.2.1).

6.3.5. Статистический (вероятностный) смысл энтропии. Формула Больцмана

Неравенство Клаузиуса (6.58) говорит о том, что энтропия изолированной системы не может убывать. С другой стороны, если систему предоставить самой себе, то она будет переходить из состояний менее вероятных в состояния более вероятные. Попав в такое состояние, система будет пребывать в нем наиболее долго. Если у нескольких состояний системы вероятность одинаково максимальная, то система будет переходить из одного максимально вероятного состояния в другое максимально вероятное состояние и обратно. Следовательно, энтропия и вероятность ведут себя сходным образом: они либо возрастают, либо остаются неизменными. Можно предположить, что между энтропией и вероятностью существует определенная связь. Больцман установил («принцип Больцмана»), что энтропия равна

$$S = k \cdot \ln \Omega, \quad (6.59)$$

где k – постоянная Больцмана;

Ω – термодинамическая вероятность состояния системы, т.е. чис-

ло способов, которыми может быть реализовано данное состояние макросистемы (число микросостояний, осуществляющих данное макросостояние, или *статистический вес* данного макросостояния).

Термодинамическая вероятность $\Omega \geq 1$ в отличие от математической вероятности, которая меньше или равна 1.

Рассмотрим систему, состоящую из четырех молекул, находящихся в сосуде. Мысленно разделим сосуд пополам. Рассмотрим различные состояния, отличающиеся друг от друга числом молекул в левой и правой частях сосуда.

Если молекул мало (например, четыре), то вероятность того, что все молекулы соберутся в одной половине сосуда, достаточно велика и равна

$$\frac{2}{16} = \frac{1}{8} = 0,125.$$

При увеличении числа молекул до 10 вероятность того, что все молекулы соберутся в одной половине сосуда, уменьшается до

$$\frac{1}{2^{10}} = \frac{1}{1024} \approx 0,00098 \approx 0,001.$$

В реальных газах в 1 см^3 число молекул приближается к 10^{20} . Следовательно, вероятность того, что все молекулы окажутся в одной половине сосуда, равна

$$\frac{1}{2^{10^{20}}} \approx 0, \underbrace{00 \dots 00}_70 6 \rightarrow 0.$$

Рассмотрим обратную ситуацию. Пусть газ находится в одной половине сосуда. Уберем перегородку. Газ распространится на весь сосуд. Возможен ли обратный процесс (собрать весь газ в одной половине сосуда)? Да! Но вероятность этого события близка к нулю. Следовательно, необратимый процесс – это процесс, обратный которому – крайне маловероятен.

6.3.6. Второе начало термодинамики

Первое начало термодинамики – закон сохранения и превращения энергии – не позволяет установить направление протекания термодинамических процессов. Открытие *второго начала термодинамики*

связано с необходимостью ответить на вопрос о том, какие процессы в природе возможны, а какие – нет.

Второе начало термодинамики определяет направление протекания термодинамических процессов: *невозможно протекание самопроизвольного процесса, сопровождающегося уменьшением энтропии системы, ибо это означало бы самопроизвольный переход системы в менее вероятное состояние.*

При самопроизвольных процессах в изолированных системах (например, в необратимых процессах – таких, как явления переноса) энтропия всегда возрастает:

$$\Delta S = k \cdot (\ln \Omega_2 - \ln \Omega_1) = k \cdot \ln \left(\frac{\Omega_2}{\Omega_1} \right) > 0, \quad (6.60)$$

поскольку предоставленная сама себе система всегда стремится перейти в более вероятное состояние ($\Omega_2 > \Omega_1$).

При *обратимых* процессах $\Delta S = 0$, так как в этом случае $\Omega_2 = \Omega_1$.

Второе начало термодинамики может быть сформулировано и так:

невозможен самопроизвольный переход тепла от тела менее нагретого к телу более нагретому;

невозможны такие процессы, единственным конечным результатом которых был бы переход тепла от тела менее нагретого к телу более нагретому;

невозможен вечный двигатель второго рода, т.е. такой периодически действующий двигатель, который получал бы тепло от одного источника и превращал бы это тепло полностью в работу.

6.3.7. Третье начало термодинамики (теорема Нернста)

Энтропия химически однородного тела конечной плотности при стремлении температуры к абсолютному нулю стремится к предельному значению, не зависящему от давления, плотности или фазы. Удобно поэтому принимать состояние при 0 К за некоторое начальное состояние и считать, что

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = S_0 \equiv 0. \quad (6.61)$$

Тогда энтропия произвольного состояния определяется однозначным образом. Найденную таким образом энтропию называют иногда *абсолютной энтропией*.

Из этой теоремы можно вывести несколько важных следствий:

во-первых, никакими способами нельзя достичь абсолютного нуля температуры (недостижимость абсолютного нуля);

во-вторых, теплоемкость, коэффициент теплового расширения и некоторые другие аналогичные величины должны стремиться к нулю при температуре, стремящейся к нулю.

Согласно соотношению Больцмана (6.59), величина Ω (термодинамическая вероятность), которая соответствует нулевому значению энтропии $S = 0$, есть $\Omega = 1$. Поэтому в статистической интерпретации теорема Нернста устанавливает, что термодинамическому состоянию системы при абсолютном нуле соответствует только одно динамическое состояние, а именно: динамическое состояние с наименьшей энергией, совместимое с данной кристаллической структурой или с данным агрегатным состоянием системы.

Если говорить об истории вопроса, то эта теорема была выведена из целого ряда экспериментальных фактов и поэтому представляет собой, как и другие законы термодинамики, эмпирически установленный принцип. Вместе с нулевым, первым и вторым законами он образует систему основных аксиом, на которых покоится логическая схема термодинамики.

6.3.8. Энтропия и цикл Карно

Введение понятия энтропии позволяет простым образом оценить КПД цикла Карно и ответить на вопрос, как оптимизировать процесс, чтобы КПД был наибольшим.

Форма цикла Карно на диаграмме P - V (рис. 6.16, в) зависит от рабочего тела. Действительно, наклон адиабаты на участках 2-3 и 4-1 даже для идеального газа не универсален. Он зависит от показателя степени γ в уравнении адиабаты

$$PV^\gamma = \text{const.}$$

Величина γ определяется молекулярным строением газа и равна $5/3$ и $7/5$ для газа одноатомных и двухатомных неколеблющихся («жестких») молекул соответственно.

В переменных S и T цикл Карно имеет более простой вид (рис. 6.17): отрезки горизонтальных прямых 1-2 и 3-4 соответствуют изотермам, участки 2-3 и 4-1 – адиабатам (или *изэнтропам*).

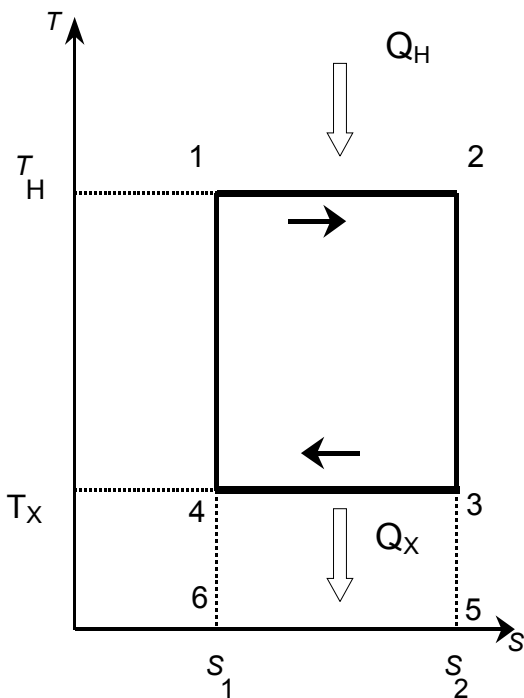


Рис. 6.17. График цикла Карно в координатах T - S

Диаграмма процесса в координатах T - S называется *энтропийной диаграммой*. Ее вид не зависит от рода рабочего тела и позволяет легко вычислить и наглядно пояснить смысл КПД.

По определению (6.40):

$$\eta = \frac{Q_H - Q_X}{Q_H},$$

где Q_H – количество теплоты, передаваемое рабочему телу нагревателем;

Q_X – количество теплоты, отдаваемое рабочим телом холодильнику.

Полезная работа будет равна $A = Q_H - Q_X$.

На рис. 6.17 видно, что

$$Q_H = T_H (S_2 - S_1), \quad \text{а} \quad -Q_X = T_X (S_1 - S_2),$$

поэтому коэффициент полезного действия равен

$$\eta = \frac{T_H - T_X}{T_H},$$

что соответствует формуле (6.45).

Геометрический смысл КПД – отношение площадей прямоугольников 1-2-3-4 и 1-2-5-6-1.

Преимущество энтропийной диаграммы, позволяющей сравнительно просто вычислять количество теплоты, полученное или отданное рабочим телом, определило ее широкое распространение в технике.

КПД существующих тепловых двигателей составляет примерно 25 %. Таким образом, большая часть энергии расходуется на нагрев окружающей среды.

6.3.9. Основное уравнение термодинамики

Энтропия *открытых (неизолированных)* систем может вести себя любым образом. Если система совершает не цикл, а просто равновесный переход из состояния 1 в 2, то

$$\Delta S_{1-2} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{dU + \delta A}{T}. \quad (6.62)$$

Уравнение (6.62) представляет собой **основное уравнение термодинамики**. В известном смысле оно объединяет первый и второй законы термодинамики.

Если система – идеальный газ, то

$$dU = \frac{m}{\mu} C_V^{\text{мол}} \cdot dT; \quad \delta A = PdV = \frac{m}{\mu} RT \frac{dV}{V}$$

и тогда изменение энтропии равно

$$\begin{aligned} \Delta S_{1-2} &= S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dU + \delta A}{T} = \\ &= \frac{m}{\mu} C_V^{\text{мол}} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + \frac{m}{\mu} R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \frac{m}{\mu} C_V^{\text{мол}} \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1}. \end{aligned} \quad (6.63)$$

Из этого выражения следует, что:

$$\text{если } T = \text{const, то} \quad \Delta S = \frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (6.64)$$

$$\text{если } V = \text{const, то} \quad \Delta S = \frac{m}{\mu} C_V^{\text{мол}} \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (6.65)$$

Энтропия обладает свойством аддитивности: энтропия системы равна сумме энтропий тел, входящих в систему.

Контрольные вопросы

1. Что такое термодинамика? В чем состоят особенности термодинамики как теории?
2. Какие понятия термодинамики заимствованы из механики? Какие новые понятия вводятся в термодинамике?
3. Перечислите признаки систем, свойства которых изучает термодинамика.
4. Что такое равновесное состояние?
5. Что называется процессом? Равновесным процессом?
6. Что называется уравнением состояния?
7. Почему неравновесное состояние и неравновесный процесс нельзя изобразить графически?
8. Почему нельзя изобразить неравновесный процесс непрерывной линией на термодинамической диаграмме?
9. Что такое внутренняя энергия? Почему ее называют функцией состояния?
10. Почему зависимости между параметрами газа применимы только к равновесным системам?
11. При каких давлениях и температурах свойства газов описываются уравнением состояния Клапейрона – Менделеева?
12. Укажите физический смысл универсальной газовой постоянной на основе анализа ее размерности.
13. Докажите, что из принципа эквивалентности теплоты и работы следует существование свойства системы, названного внутренней энергией.
14. Каковы свойства внутренней энергии? Как измеряют внутреннюю энергию?
15. Каковы свойства работы? Количества теплоты?

16. Что дает первое *начало* для выяснения свойства системы, называемого теплоемкостью?

17. Почему в термодинамических задачах нужно рассматривать процессы как протекающие бесконечно медленно, хотя реальные процессы протекают с конечной скоростью?

18. Изменяется ли внутренняя энергия идеального газа при изотермическом расширении?

19. Какова теплоемкость идеального газа при изотермическом и адиабатическом процессах?

20. Всегда ли справедливо соотношение $C_p - C_V = R$?

21. Чем объяснить зависимость молярных теплоемкостей C_p и C_V многоатомных газов от температуры?

22. Что называется работой? Количеством теплоты?

23. Как изображается работа графически?

24. Дайте термодинамическое описание простейших газовых процессов. Напишите уравнения первого закона термодинамики для этих процессов.

25. Какие основные следствия вытекают из первого начала термодинамики?

26. Газ совершает над граничащими с ним телами отрицательную работу. Что происходит при этом с объемом газа?

27. Может ли случиться, что газ получает теплоту, а его внутренняя энергия уменьшается?

28. Изменяется ли внутренняя энергия идеального газа при изотермическом расширении?

29. Всегда ли справедливо соотношение $C_p^{\text{мол}} - C_V^{\text{мол}} = R$?

30. В ходе какого процесса работа, совершаемая телом, пропорциональна изменению его объема?

31. Чему равна работа, совершаемая при изохорическом процессе?

32. В ходе какого процесс при расширении газа уменьшается его температура?

33. В ходе какого процесса работа, совершаемая телом, равна убыли его внутренней энергии?

34. Состояние газа может представлено точкой на координатной плоскости (P, V) . Какой физический смысл имеет площадь, ограниченная графиком зависимости $P(V)$, соответствующими ординатами и осью абсцисс?

35. Какова теплоемкость идеального газа при изотермическом и адиабатическом процессах?

36. Связь между механическими и тепловыми явлениями была известна с доисторических времен, однако первое начало термодинамики сформулировано только в XIX в. Почему?

37. Какие следствия, касающиеся работы теплового двигателя, вытекают из второго начала термодинамики?

38. Что такое вечный двигатель второго рода? Возможен ли он?

39. Возможен ли вечный двигатель второго рода?

40. Напишите математическое выражение второго начала термодинамики.

41. Какие процессы мы называем обратимыми, а какие – необратимыми?

42. Почему цикл Карно считают идеальным? В чем состоит содержание теоремы Карно?

43. Докажите с помощью выражения для КПД цикла Карно недостижимость абсолютного нуля температуры.

44. Возможно ли с помощью обратимого цикла совершить работу, не передавая теплоту холодильнику (окружающей среде)?

45. Возможно ли передать теплоту от холодильника к нагревателю, не затрачивая работу?

46. В чем состоят рассеяние энергии? Какая связь между рассеянием энергии и энтропией?

47. Каковы границы применимости первого и второго начал термодинамики?

48. Каким должен быть циклический процесс, чтобы получить максимальный КПД при данной разности температур нагревателя и холодильника?

49. За счет чего может совершаться работа изотермического расширения в цикле Карно?

50. В результате какого процесса тепло передается холодильнику в цикле Карно?

51. Как графически может быть представлена полезная работа, совершаемая в цикле Карно?

52. Поясните следующее определение энтропии: «Энтропия есть мера неупорядоченности термодинамической системы».

53. Может ли энтропия убывать в ходе необратимого процесса?

54. Какие вы знаете формулировки второго начала термодинамики?

Примеры решения задач

Пример 6.1. Вычислите удельные теплоемкости неона и водорода при постоянных объеме ($C_V^{уд}$) и давлении ($C_P^{уд}$), принимая эти газы за идеальные.

Решение

Удельные теплоемкости идеальных газов выражаются формулами (6.15), (6.17), (6.18).

Для неона (одноатомный газ) $i_1 = 3$, $\mu_1 = 20 \cdot 10^{-3}$ кг/моль. Подставив в указанные формулы значения i_1 , μ_1 и R , произведем вычисления:

$$C_{V}^{\text{уд}} = 624 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К}); C_{P}^{\text{уд}} = 1,04 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К}).$$

Для водорода (двухатомный газ) $i_2 = 5$, $\mu_2 = 2 \cdot 10^{-3}$ кг/моль. Расчеты по тем же формулам дают следующие значения удельных теплоемкостей водорода:

$$C_{V}^{\text{уд}} = 10,4 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К}); C_{P}^{\text{уд}} = 14,6 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К}).$$

Пример 6.2. Вычислите удельные теплоемкости $C_{V}^{\text{уд}}$ и $C_{P}^{\text{уд}}$ смеси неона и водорода. Массовые доли газов соответственно равны $\omega_1 = 0,8$ и $\omega_2 = 0,2$. Значения удельных теплоемкостей газов приведены в примере 6.1.

Решение

Удельную теплоемкость смеси при постоянном объеме C_V найдем из следующих рассуждений. Теплоту, необходимую для нагревания смеси на ΔT выразим двумя соотношениями:

$$Q = C_{V}^{\text{уд}} (m_1 + m_2) \Delta T, \quad (6.66)$$

$$Q = (C_{V1}^{\text{уд}} m_1 + C_{V2}^{\text{уд}} m_2) \Delta T, \quad (6.67)$$

где $C_V^{\text{уд}}$ – удельная теплоемкость смеси;

m_1 и m_2 – масса неона и масса водорода соответственно;

$C_{V1}^{\text{уд}}$ и $C_{V2}^{\text{уд}}$ – удельные теплоемкости неона и водорода соответственно.

Приравняв правые части двух выражений (6.66) и (6.67) и разделив обе части полученного равенства на ΔT , найдем

$$C_{V}^{\text{уд}} (m_1 + m_2) = C_{V1}^{\text{уд}} m_1 + C_{V2}^{\text{уд}} m_2, \quad (6.68)$$

откуда выразим

$$C_V^{уд} = C_{V1}^{уд} \frac{m_1}{m_1 + m_2} + C_{V2}^{уд} \frac{m_2}{m_1 + m_2}. \quad (6.69)$$

Пусть

$$\omega_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \text{ и } \omega_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \quad (6.70)$$

выражают массовые доли неона и водорода соответственно. Тогда с учетом (6.70) формула (6.69) примет вид

$$C_V^{уд} = C_{V1}^{уд} \omega_1 + C_{V2}^{уд} \omega_2. \quad (6.71)$$

Подставив в формулу (6.71) числовые значения параметров, найдем

$$C_V^{уд} = 2,58 \text{ кДж}/(\text{К} \cdot \text{кг}).$$

Рассуждая таким же образом, получим формулу для вычисления удельной теплоемкости смеси при постоянном давлении:

$$C_P^{уд} = C_{P1}^{уд} \omega_1 + C_{P2}^{уд} \omega_2. \quad (6.72)$$

Произведем вычисления по этой формуле и найдем

$$C_P^{уд} = 3,73 \text{ кДж}/(\text{К} \cdot \text{кг}).$$

Пример 6.3. Определите количество теплоты, поглощаемой водородом массой $m = 0,2$ кг при нагревании его от температуры $t_1 = 0$ °С до температуры $t_2 = 100$ °С при постоянном давлении. Найдите также изменение внутренней энергии газа и совершаемую им работу.

Решение

Количество теплоты Q , поглощаемое газом при изобарическом нагревании, определяется по формуле

$$Q = m C_P^{уд} \Delta T, \quad (6.73)$$

где m – масса нагреваемого газа;

$C_P^{уд}$ – удельная теплоемкость газа при постоянном давлении;

ΔT – изменение температуры газа.

Как известно, удельная теплоемкость при постоянном давлении C_p находится с помощью формул (6.15) и (6.18). Тогда получим, что количество теплоты можно определить так:

$$Q = m \left(\frac{i+2}{2} \right) \frac{R}{\mu} \Delta T. \quad (6.74)$$

Произведем вычисления по формуле (6.74) и найдем

$$Q = 291 \text{ кДж.}$$

Изменение внутренней энергии равно

$$\Delta U = \frac{i}{2} \frac{m}{\mu} R \Delta T. \quad (6.75)$$

После подстановки в формулу (6.75) численных значений величин и вычислений получим

$$\Delta U = 208 \text{ кДж.}$$

Работу расширения газа определим по формуле, выражающей первое начало термодинамики:

$$A = Q - \Delta U. \quad (6.76)$$

Подставив в (6.76) численные значения Q и ΔU , найдем

$$A = 83 \text{ кДж.}$$

Пример 6.4. Кислород занимает объем $V_1 = 1 \text{ м}^3$ и находится под давлением $P_1 = 200 \text{ кПа}$. Газ нагрели сначала при постоянном давлении до объема $V_2 = 3 \text{ м}^3$, а затем при постоянном объеме до давления $P_3 = 500 \text{ кПа}$. Постройте график процесса и найдите: 1) изменение ΔU внутренней энергии газа; 2) совершенную газом работу A ; 3) количество теплоты Q , переданное газу.

Решение

Построим график процесса (рис. 6.18). На графике точками 1, 2, 3 обозначены состояния газа, характеризуемые параметрами (P_1, V_1, T_1) , (P_1, V_2, T_2) , (P_3, V_2, T_3) .

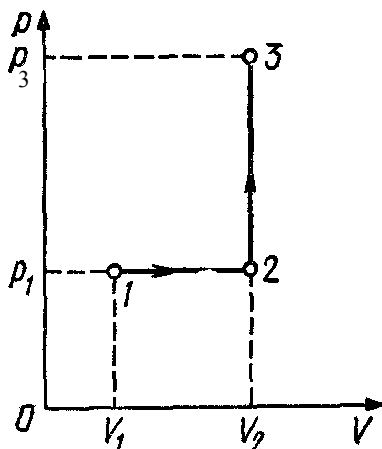


Рис. 6.18

1. Изменение внутренней энергии газа при переходе его из состояния 1 в состояние 3 выражается формулой

$$\Delta U = C_V^{\text{мол}} \cdot \Delta T, \quad (6.77)$$

где $C_V^{\text{мол}}$ – молярная теплоемкость газа при постоянном объеме;

m – масса газа; ΔT – разность температур, соответствующих конечному 3 и начальному 1 состояниям, т. е. $\Delta T = T_3 - T_1$.

Так как

$$C_V^{\text{мол}} = \frac{i}{2} R, \quad (6.78)$$

то

$$\Delta U = \nu C_V^{\text{мол}} \Delta T_{31} = \frac{i}{2} \frac{m}{\mu} R (T_3 - T_1). \quad (6.79)$$

Температуры T_1 и T_3 выразим из уравнения Менделеева – Клапейрона (6.4):

$$T_1 = \frac{\mu P_1 V_1}{mR}; \quad T_3 = \frac{\mu P_2 V_2}{mR}. \quad (6.80)$$

С учетом (6.80) выражение (6.79) принимает вид

$$\Delta U = \left(\frac{i}{2}\right)(P_3V_2 - P_1V_1). \quad (6.81)$$

Подставим в (6.81) значения величин, учитывая, что для кислорода как двухатомного газа $i = 5$, и, произведя вычисления, получим

$$\Delta U = 3,25 \text{ МДж.}$$

2. Полная работа, совершаемая газом, равна $A = A_1 + A_2$, где A_1 – работа на участке 1-2; A_2 – работа на участке 2-3.

На участке 1-2 давление постоянно ($P = \text{const}$). Работа в этом случае выражается формулой $A_1 = P_1\Delta V = P_1(V_2 - V_1)$. На участке 2-3 объем газа не изменяется и, следовательно, работа газа на этом участке равна нулю ($A_2 = 0$). Таким образом,

$$A = A_1 = P_1(V_2 - V_1). \quad (6.82)$$

Подставив в формулу (6.82) числовые значения физических величин и произведя вычисления, получим

$$A = 0,4 \text{ МДж.}$$

3. Согласно первому началу термодинамики (6.10) количество теплоты Q , переданное газу, будет равно

$$Q = A + \Delta U = 3,65 \text{ МДж.}$$

Пример 6.5. В цилиндре под поршнем находится водород массой $m = 0,02$ кг при температуре $T = 300$ К. Водород начал расширяться адиабатически, увеличив свой объем в пять раз, а затем был сжат изотермически, причем объем газа уменьшился в пять раз. Найдите температуру T_2 в конце адиабатического расширения и работу A , совершенную газом. Изобразите процесс графически.

Решение

Температуры и объемы газа, совершающего адиабатический процесс, связаны между собой соотношением

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}, \quad (6.83)$$

где γ – показатель адиабаты (для водорода как двухатомного газа $\gamma = 1,4$).

Отсюда получаем выражение для конечной температуры T_2 :

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}. \quad (6.84)$$

Подставив числовые значения заданных величин в (6.84), найдем

$$T_2 = 300 \cdot \left(\frac{1}{5} \right)^{1,4-1} = 157 \text{ К.}$$

Работа A газа при адиабатическом расширении определяется в соответствии с формулами (6.32), (6.33):

$$A_1 = -\Delta U = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} R (T_1 - T_2). \quad (6.85)$$

Подставив в (6.85) числовые значения величин, получим

$$A_1 = \frac{0,02}{2 \cdot 10^{-3}} \cdot \frac{5}{2} \cdot 8,31 \cdot (300 - 157) = 29,8 \text{ кДж.}$$

Работа A_2 газа при изотермическом сжатии выражается формулой

$$A_2 = RT_2 \frac{m}{\mu} \ln(V_3/V_2). \quad (6.86)$$

Произведем вычисления по формуле (6.86) и найдем

$$A_2 = -21 \text{ кДж.}$$

Знак минус показывает, что при сжатии газа работа совершена внешними силами.

Общая работа, совершенная газом при рассмотренных выше процессах, равна

$$A = A_1 + A_2 = 29,8 + (-21) = 8,8 \text{ кДж.}$$

График процесса приведен на рис. 6.19.

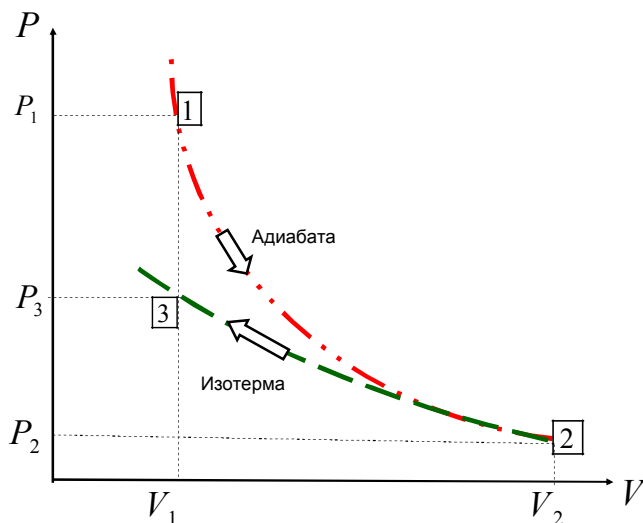


Рис. 6.19

Пример 6.6. Идеальный двухатомный газ, содержащий количество вещества $\nu = 1$ моль, находится под давлением $P_{13} = 250$ кПа и занимает объем $V_{12} = 10$ л. Сначала газ изохорически нагревают до температуры $T_{23} = 400$ К. Далее, изотермически расширяя, доводят его до первоначального давления. После этого путем изобарического сжатия возвращают газ в начальное состояние. Определите термический КПД (η) цикла.

Решение

Для наглядности построим сначала график цикла, который состоит из изохоры, изотермы и изобары. В координатах (P , V) этот цикл имеет вид, представленный на рис. 6.20.

Характерные точки цикла обозначим цифрами 1, 2, 3.

Термический КПД любого цикла определяется уравнением

$$\eta = \frac{Q_H - Q_X}{Q_H} = \frac{A}{Q_H} = \frac{A_{23} - A_{31}}{Q_{12} + Q_{23}}, \quad (6.87)$$

где Q_H – количество теплоты, полученное газом за цикл от нагревателя;

Q_X – количество теплоты, отданное газом за цикл холодильнику.

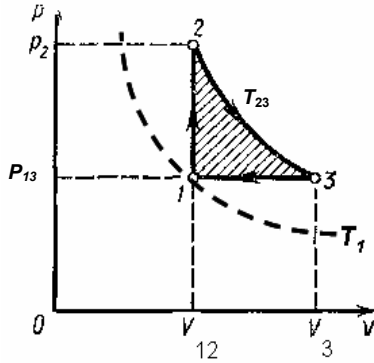


Рис. 6.20

Заметим, что разность количеств теплоты ($Q_H - Q_X$) равна работе A , совершаемой газом за цикл. Эта работа на графике в координатах (P, V) (рис. 6.20) соответствует площади цикла (площадь цикла заштрихована).

$$\text{Работа газа } A_{123} = A_{12} + A_{23} = 0 + \frac{m}{\mu} RT_{23} \ln \frac{V_3}{V_{12}}.$$

$$\text{Работа над газом } A_{31} = P_{13}(V_3 - V_{12}).$$

С учетом изобарического процесса 3-1:

$$\frac{V_3}{V_{12}} = \frac{T_{23}}{T_1} \quad V_3 = V_{12} \frac{T_{23}}{T_1}, \quad (6.88)$$

$$\text{поэтому } A_{31} = P_{13}(V_3 - V_{12}) = P_{13}V_{12} \left(\frac{T_{23}}{T_1} - 1 \right).$$

Рабочее вещество (газ) получает количество теплоты Q_H на двух участках: Q_{12} на участке 1-2 (изохорический процесс) и Q_{23} на участке 2-3 (изотермический процесс). Таким образом,

$$Q_H = Q_{12} + Q_{23}. \quad (6.89)$$

Количество теплоты, полученное газом при изохорическом процессе, равно

$$Q_{12} = \Delta U_{12} = U_2 - U_1 = \frac{i}{2} \frac{m}{\mu} R (T_{23} - T_1). \quad (6.90)$$

Температуру T_1 начального состояния газа найдем, воспользовавшись уравнением Клапейрона – Менделеева:

$$T_1 = P_{13} V_{12} / (\nu R). \quad (6.91)$$

Подставив числовые значения и произведя вычисления, получим

$$T_1 = \frac{250 \cdot 10^3 \cdot 10^{-2}}{1,8,31} = 300 \text{ К.}$$

Количество теплоты, полученное газом при изотермическом процессе, равно

$$Q_{23} = A_{23} = \frac{m}{\mu} RT_{23} \ln \frac{V_3}{V_{12}} = \nu RT_{23} \ln(V_3 / V_{12}), \quad (6.92)$$

где V_3 – объем, занимаемый газом при температуре T_{23} и давлении P_{13} (точка 3 на графике).

$$\eta = \frac{A_{23} - A_{31}}{Q_{12} + Q_{23}} = \frac{\nu RT_{23} \ln \frac{V_3}{V_{12}} - P_{13} V_{12} \left(\frac{T_{23}}{T_1} - 1 \right)}{\nu \frac{i}{2} R (T_{23} - T_1) + \nu RT_2 \ln(V_3 / V_{12})}. \quad (6.93)$$

В полученном выражении (6.93) заменим отношение объемов (V_3 / V_{12}), согласно закону Гей-Люссака, отношением температур ($V_3 / V_{12} = T_{23} / T_1$):

$$\eta = \frac{\nu RT_{23} \ln \frac{T_{23}}{T_1} - P_{13} V_{12} \left(\frac{T_{23}}{T_1} - 1 \right)}{\nu \frac{i}{2} R (T_{23} - T_1) + \nu RT_2 \ln \left(\frac{T_{23}}{T_1} \right)}. \quad (6.94)$$

Подставив в (6.94) числовые значения ν, i, T_1, T_2, R и произведя вычисления, найдем

$$\eta = \frac{8,31 \cdot 400 \cdot \ln \frac{400}{300} - 250 \cdot 10 \cdot \left(\frac{400}{300} - 1 \right)}{2,5 \cdot 8,31 \cdot (400 - 300) + 8,31 \cdot 400 \cdot \ln \left(\frac{400}{300} \right)} = 0,04.$$

Пример 6.7. Нагреватель тепловой машины, работающей по обратимому циклу Карно, имеет температуру $t_H = 200$ °С. Определите температуру T_X охладителя, если при получении от нагревателя количества теплоты $Q_H = 1$ Дж машина совершает работу $A = 0,4$ Дж. Потерями на трение и теплоотдачу следует пренебречь.

Решение

Температуру охладителя найдем, используя выражение для термического КПД машины, работающей по циклу Карно (6.44), откуда

$$T_X = T_H (1 - \eta). \quad (6.95)$$

Термический КПД тепловой машины (6.39) выражает отношение количества теплоты, которое превращено в механическую работу A , к количеству теплоты Q_H , которое получено рабочим телом тепловой машины из внешней среды (от нагревателя), т.е.

$$\eta = A/Q_H. \quad (6.96)$$

После подстановки получим

$$T_X = T_H (1 - A/Q_H). \quad (6.97)$$

Подставляя численные значения и учитывая, что $T_H = 473$ К, после вычисления получим

$$T_X = 284 \text{ К}.$$

Пример 6.8. Найдите изменение ΔS энтропии при нагревании воды массой $m = 100$ г от температуры $t_1 = -10$ °С до температуры $t_{\text{кип}} = 100$ °С и последующем превращении воды в пар той же температуры (рис. 6.21). Удельная теплоемкость воды равна 4200 Дж/(К·кг). Удельная теплота парообразования для воды равна $2,25 \cdot 10^6$ Дж/кг. Удельная теплоемкость льда равна $C_{\text{л}} = 2100$ Дж/(К·кг). Удельная теплота плавления льда равна $q_{\text{пл}} = 3,35 \cdot 10^5$ Дж/кг.

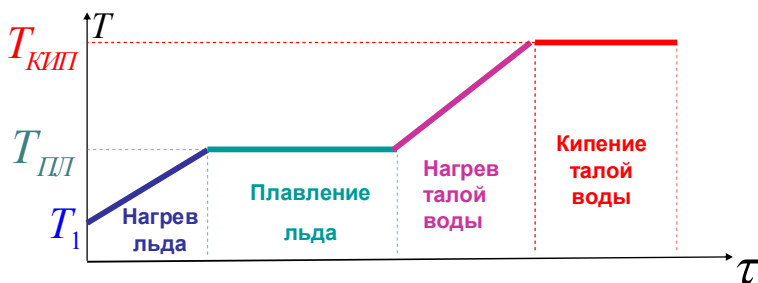


Рис. 6.21

Решение

Найдем отдельно изменение энтропии при нагревании и плавлении льда, нагревании талой воды и при превращении ее в пар.

Полное изменение энтропии выразится суммой $\Delta S = \Delta S' + \Delta S'' + \Delta S''' + \Delta S''''$:

1. Нагрев льда

$$\Delta S' = \int_{T_1}^{T_{\text{пл}}} \frac{mC_{\text{л}}dT}{T} = mC_{\text{л}} \ln(T_{\text{пл}}/T_1).$$

2. Плавление льда (фазовый переход I рода – *изотермический процесс*)

$$\Delta S'' = \frac{1}{T_{\text{пл}}} \int \delta Q = \frac{Q}{T_{\text{пл}}} = \frac{q_{\text{пл}}m}{T_{\text{пл}}}.$$

3. Нагрев талой воды

$$\Delta S''' = \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} \frac{mC_{\text{в}}dT}{T} = mC_{\text{в}} \ln(T_{\text{кип}}/T_{\text{пл}}).$$

4. Кипение талой воды (фазовый переход I рода – *изотермический процесс*)

$$\Delta S'''' = \frac{1}{T_{\text{кип}}} \int \delta Q = \frac{Q}{T_{\text{кип}}} = \frac{q_{\text{кип}}m}{T_{\text{кип}}}.$$

Изменение энтропии выражается общей формулой

$$\Delta S = \Delta S' + \Delta S'' + \Delta S''' + \Delta S'''' =$$

$$= 0,1 \cdot \left[2100 \cdot \ln\left(\frac{273}{263}\right) + \frac{3,35 \cdot 10^5}{273} + 4200 \cdot \ln\left(\frac{373}{273}\right) + \frac{2,26 \cdot 10^6}{373} \right] = 865 \text{ Дж/К.}$$

Пример 6.9. Определите изменение ΔS энтропии при изотермическом расширении кислорода массой $m=10$ г от объема $V_1=25$ л до объема $V_2=100$ л.

Решение

Так как процесс изотермический, то в общем выражении для изменения энтропии

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}, \quad (6.98)$$

температуру выносим за знак интеграла. Выполнив это, получим соотношение

$$\Delta S = \frac{1}{T} \int \delta Q = \frac{Q}{T}. \quad (6.99)$$

Количество теплоты Q , полученное газом, найдем по уравнению первого начала термодинамики. Поскольку для изотермического процесса

$$\Delta U = 0,$$

то

$$Q = A,$$

а работа A для этого процесса определяется по формуле

$$A = \frac{m}{\mu} RT \ln(V_2/V_1). \quad (6.100)$$

С учетом (6.100)

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} R \ln(V_2/V_1).$$

Подставив сюда числовые значения и произведя вычисления, получим

$$\Delta S = \left(10 \cdot 10^{-3} / (32 \cdot 10^{-3})\right) \cdot 8,31 \cdot \ln(100 \cdot 10^{-3} / (25 \cdot 10^{-3})) = 3,60 \text{ Дж/К.}$$

Глава 7. РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

7.1. Уравнение Ван-дер-Ваальса

Для описания свойств *реального* газа необходимо учитывать *собственный объем молекул* и *силы притяжения между молекулами*.

Учет конечных размеров молекул приводит к тому, что объем, доступный для свободного движения молекул, оказывается меньше объема V , занимаемого газом, на некоторую величину b , равную объему самих молекул. В связи с этим в уравнении состояния газа (6.4) для одного моля

$$PV = RT$$

вместо объема V надо написать объем $(V - b)$, т.е.

$$P(V - b) = RT.$$

Это означает, что давление реального газа

$$P = \frac{RT}{(V - b)}, \quad (7.1)$$

занимающего объем V при температуре T , несколько больше давления идеального газа при тех же условиях.

Величину поправки b на собственный объем молекул можно вычислить. Обозначим через V_0 объем одной молекулы. Если число молекул в газе N , то суммарный объем всех молекул равен (NV_0) . Легко показать, что объем V , недоступный для движения молекул, больше объема (NV_0) . Действительно, при соударении две молекулы O_1 и O_2 сближаются на расстояние d , равное диаметру молекулы (рис. 7.1). Молекула O_1 создает для молекулы O_2 недоступную сферу, радиус которой равен d , а объем

$$V = \frac{4}{3}\pi d^3 = 8\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right) = 8V_0. \quad (7.2)$$

То же самое справедливо по отношению к молекуле O_2 . Это значит, что для каждых двух молекул недоступный для их движения объем в восемь раз больше объема V_0 одной молекулы. Уменьшение свободного объема, рассчитанное на одну молекулу, равно $4V_0$. Если N – общее число молекул, то уменьшение свободного объема равно:

$$b = N4V_0 = 4N \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right). \quad (7.3)$$

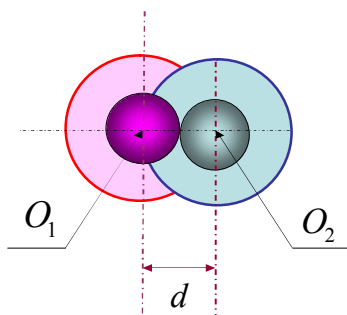


Рис. 7.1. К вычислению поправки на собственный объем молекул

Зная радиус r молекулы, можно вычислить поправку на собственный объем молекул.

Мы ввели, таким образом, в уравнение состояния поправку b , учитывающую собственный объем молекул.

Теперь учтем силы взаимного притяжения молекул.

Построим вокруг молекулы A , расположенной внутри газа, сферу с радиусом, равным радиусу молекулярного действия (рис. 7.2).

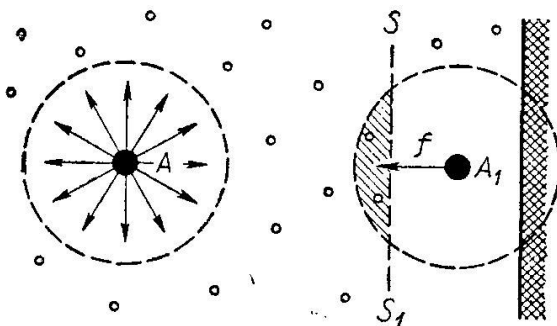


Рис. 7.2. Сила, действующая на молекулу, расположенную вблизи стенки

Все молекулы, удаленные от молекулы A на расстояние, не превышающее радиус сферы молекулярного действия, взаимодействуют

с молекулой A . Поскольку плотность молекул газа в среднем во всех частях нашей сферы одна и та же, результирующая сил, действующих на молекулу со стороны всех других молекул, равна нулю (рис.7.2 а). Значит, на внутренние молекулы, удаленные от стенок сосуда на расстояние, не меньшее радиуса молекулярного действия, силы молекулярного притяжений совсем не оказывают влияния.

Рассмотрим теперь молекулу A_1 , расположенную поблизости от стенки сосуда (рис.7.2 б). Построим вокруг этой молекулы сферу молекулярного действия. Мы видим, что эта сфера частично лежит за пределами объема, занимаемого газом. Вследствие этого действие на молекулу A_1 со стороны молекул, расположенных левее сечения (см. рис. 7.2 б), не уравнивается аналогичным действием справа. Такое же рассуждение можно провести относительно всех молекул, расположенных около стенки сосуда в молекулярном слое толщиной порядка радиуса сферы молекулярного действия. На все эти молекулы действует сила \vec{f} , направленная от стенки внутрь газа.

В результате давления, обусловленного силами молекулярного притяжения, давление газа на стенку будет на некоторую величину ΔP меньше давления P , вычисленного без учета сил молекулярного притяжения. Давление, оказываемое газом на стенку, равно

$$P = \frac{RT}{(V - b)} - \Delta P. \quad (7.4)$$

Величину поправки ΔP на молекулярное давление вычислить не удастся. Можно лишь считать, что сила, действующая на молекулу, пропорциональна концентрации n молекул. Так как число молекул, расположенных у стенки сосуда, также пропорционально концентрации, то уменьшение давления можно считать пропорциональным n^2 .

Учитывая, что $n = \frac{N}{V}$,

$$\Delta P \sim \frac{1}{V^2},$$

т.е. обратно пропорционально квадрату объема газа. Если ввести некоторый коэффициент a , то поправку на давление можно записать в виде

$$\Delta P = \frac{a}{V^2}.$$

Имеем

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{V^2}$$

или

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT. \quad (7.5)$$

Уравнение (7.5) получено голландским физиком Ван-дер-Ваальсом и носит его имя.

Величины a и b в уравнении (7.5) для каждого газа могут быть измерены экспериментально. Так, если P_1, V_1, T_1 - параметры газа в одном состоянии, а P_2, V_2, T_2 - параметры того же газа в другом состоянии, то имеем систему уравнений:

$$\begin{cases} \left(P_1 + \frac{a}{V_1^2}\right)(V_1 - b) = RT_1, \\ \left(P_2 + \frac{a}{V_2^2}\right)(V_2 - b) = RT_2. \end{cases}$$

По известным значениям параметров в двух состояниях можно вычислить коэффициенты a и b . Экспериментальная проверка уравнения (7.5) показывает, что оно значительно лучше описывает свойства газов, чем уравнение Клапейрона – Менделеева.

Уравнение (7.5) – уравнение третьей степени (относительно объема). Это значит, что оно имеет три корня: каждому значению давления (P_1) соответствуют три значения объема - V_1, V_2, V_3 (температуру T считаем постоянной).

Расчетные изотермы Ван-дер-Ваальса, соответствующие уравнению (7.5), имеют вид, представленный на рис.7.3. Естественно считать, что *минимальному* из этих трех значений объема (максимальной плотности) соответствует жидкое состояние, а *максимальному* - газообразное. Остаётся экспериментально выяснить смысл третьего состояния с объемом V_2 .

Исследование уравнения показало, что при температурах выше некоторой температуры T_K два из трех корней мнимые.

Кривые, соответствующие уравнению (7.5) для разных температур, представлены на рис. 7.3. Эти кривые называются *изотермами Ван-дер-Ваальса*.

При больших объемах (при малых плотностях газа) и при больших температурах T ($T > T_K$) изотермы Ван-дер-Ваальса напоминают изотермы Менделеева – Клапейрона. При этих условиях, следовательно, реальные газы можно считать идеальными. Уравнение Ван-дер-Ваальса качественно хорошо описывает свойства газа, но не всегда дает верные количественные данные. Сами поправки a и b изменяются с изменением давления и температуры. Уравнение Ван-дер-Ваальса можно использовать для изучения процессов не только в газах, но и в парах, и в жидкостях.

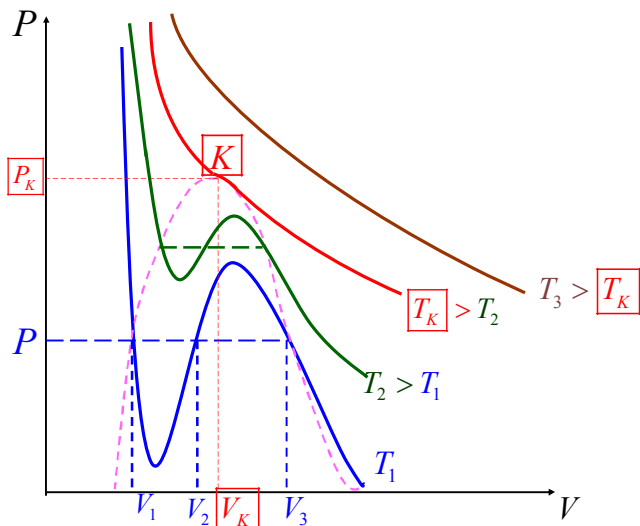


Рис. 7.3. Расчетные изотермы Ван-дер-Ваальса

Точка K на рис. 7.3 называется *критической точкой*. Соответствующая ей температура называется *критической температурой*. Для критической изотермы точка K служит точкой перегиба.

Соответствующие критической точке значения давления P_K и объема V_K называют *критическим давлением* и *критическим объемом вещества*. Наряду с критической температурой они для разных веществ имеют различные значения.

Критические значения давления, объема и температуры можно однозначно связать с постоянными a и b , входящими в уравнение Ван-дер-Ваальса. Для этого воспользуемся тем, что при критической температуре все три корня уравнения Ван-дер-Ваальса одинаковы и равны критическому объему ($V_1 = V_2 = V_3 = V_K$). Поэтому уравнение Ван-дер-Ваальса, записанное в виде уравнения третьей степени

$$V^3 - \left(b + \frac{RT_K}{P_K} \right) V^2 + \frac{a}{P_K} V - \frac{ab}{P_K} = 0, \quad (7.6)$$

должно быть тождественно уравнению

$$(V - V_K)^3 = V^3 - 3V^2V_K + 3VV_K^2 - V_K^3 = 0.$$

Сравнивая коэффициенты у членов обоих уравнений, содержащих одинаковые степени V , можем написать три следующих соотношения:

$$\begin{cases} 3V_K = b + \frac{RT}{P_K}, \\ 3V_K^2 = \frac{a}{P_K}, \\ V_K^3 = \frac{ab}{P_K}. \end{cases}$$

Используя эти соотношения, нетрудно найти зависимость между критическими параметрами вещества и соответствующими значениями постоянных в уравнении Ван-дер-Ваальса:

$$\begin{cases} T_K = \frac{8a}{27Rb}, \\ V_K = 3b, \\ P_K = \frac{a}{27b^2}. \end{cases} \quad (7.7)$$

7.2. Экспериментальные изотермы реального газа. Фазовый переход газ-жидкость

При температурах ниже критической между расчетной изотермой Ван-дер-Ваальса и изотермой, получаемой опытным путем, обнаруживается существенное различие. На рис.7.4 представлены: коричневой линией - расчетная изотерма Ван-дер-Ваальса ($g-a-f-b-d-c-h$) и синей линией - экспериментальная изотерма ($g-a-b-c-h$).

Сразу видно, что экспериментальная изотерма вместо характерного для расчетных изотерм «завитка» с максимумом и минимумом имеет в этой области прямолинейный горизонтальный участок abc . На остальных же участках обе эти изотермы совпадают, по крайней мере, качественно.

Опыты показывают, что при сжатии газа по линии hc до объема V_3 , (см. рис. 7.4), газ начинает конденсироваться в жидкость. При дальнейшем сжатии по линии cba его давление перестает изменяться и по мере уменьшения объема всё большая часть газа переходит в жидкое состояние. При сжатии газа до объема V_1 процесс конденсации газа заканчивается, и все вещество оказывается в жидком состоянии. Последующее сжатие по линии ag вызывает значительное увеличение давления, обусловленное малой сжимаемостью жидкости. Таким образом, горизонтальный участок cba экспериментальной изотермы соответствует расслоению вещества на две фазы: жидкую и газообразную.

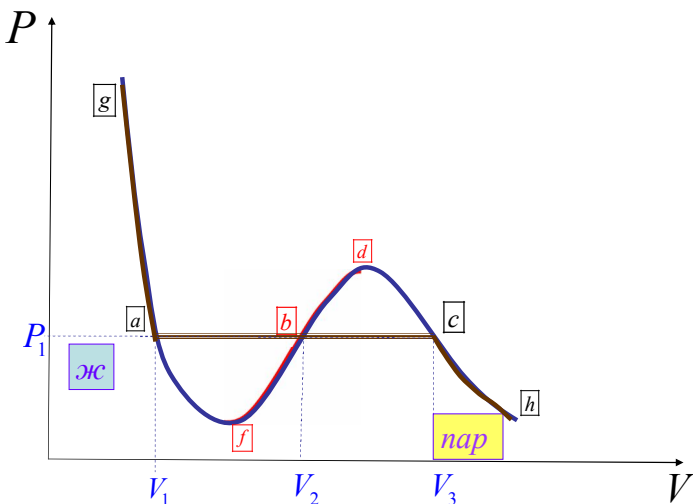


Рис. 7.4. Расчетная ($g-a-f-b-d-c-h$) и экспериментальная ($g-a-b-c-h$) изотермы для реального газа

На участке cba имеет место равновесие между жидкой и газообразной фазами вещества. Газ (или пар), находящийся в равновесии со своей жидкостью, принято называть *насыщенным*, а давление P_1 при данной температуре, при котором пар является насыщенным, называют *давлением*, или *упругостью*, насыщенного пара. Давление, соответствующее горизонтальному участку экспериментальной изотермы, и будет являться давлением насыщенного пара.

При некоторых условиях удается опытным путем получить состояния, соответствующие участкам cd и af изотермы Ван-дер-Ваальса.

Вещество, состояния которого соответствуют точкам участка кривой cd (см. рис. 7.4), находится в *газообразном* состоянии потому, что участок cd является продолжением ветви изотермы hc . Но давление газа (пара) в любом из этих состояний выше упругости насыщенного пара при той же температуре, что противостоит естественно.

Однако, если газ тщательно очистить от пыли и ионов, то можно наблюдать задержку конденсации, в результате которой удастся его сжать по линии cd до объема меньшего, чем объем насыщенного пара и соответственно до давления большего, чем давление насыщен-

ного пара при данной температуре. Такой пар называют **пересыщенным**, или **перегретым**. Состояние пересыщенного пара, соответствующее участку *cd* изотермы Ван-дер-Ваальса не является вполне устойчивым, т.е. является **метастабильным** состоянием. Достаточно попасть в пересыщенный пар пылинке, капельке или заряженной частице, чтобы в нем возникла конденсация, сопровождающаяся скачкообразным падением давления до давления насыщенного пара.

Точки на участке *af* отвечают **жидкому состоянию** — участок является продолжением ветви *ag*. При изотермическом увеличении объема сжатой жидкости по линии *af* можно наблюдать задержку в образовании паровой фазы несмотря на то, что объем, занимаемый жидкостью, превышает её молекулярный объем, а давление ниже, чем давление насыщенного пара жидкости при данной температуре. Такое состояние будет также **метастабильным**. Оно соответствует участку *af* изотермы Ван-дер-Ваальса и называется состоянием **растянутой жидкости**. Его также называют иногда состоянием **перегретой жидкости** в том смысле, что при данных объеме и температуре часть жидкости должна была бы находиться в парообразном состоянии, в то время как на опыте паровая фаза отсутствует.

Состояния, соответствующие участку *fbd* изотермы Ван-дер-Ваальса, являются совершенно **неустойчивыми (нестабильными)** и не могут быть осуществлены. При этих состояниях вещество должно было бы обладать совершенно противоестественными свойствами: при уменьшении его объема давление должно было бы уменьшаться и расти при увеличении объема. Таким образом, нет ничего удивительного в том, что возможные по уравнению Ван-дер-Ваальса состояния, отвечающие участку *fbd*, в действительности не наблюдаются.

Таким образом, уравнение Ван-дер-Ваальса качественно правильно описывает изменение давления вещества при изменении его объема, как в случае пара, так и в случае жидкости, и даже предсказывает существование таких метастабильных состояний, как состояние перегретого пара и состояние растянутой жидкости. Вместе с тем, уравнение Ван-дер-Ваальса не учитывает возможность одновременного существования вещества в парообразном и жидком состояниях.

На **рис. 7.5** приведены экспериментальные изотермы для нескольких значений температуры.

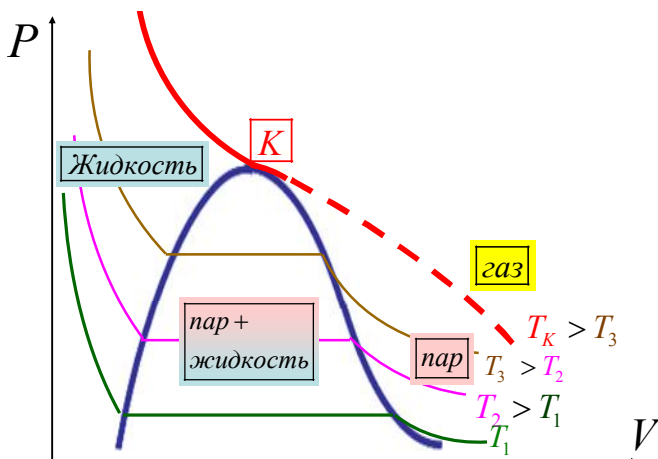


Рис. 7.5. Экспериментальные изотермы для нескольких значений температуры. Показаны области равновесных состояний

Из рисунка видно, что с повышением температуры горизонтальный участок изотермы сокращается, стягиваясь в точку при критической температуре T_K . Это значит, что объемы, а следовательно, и плотности жидкости и пара с повышением температуры сближаются между собой, пока не совпадут в критической точке. В критической точке исчезает всякое различие между жидкостью и паром.

В критической точке переход вещества из газообразного состояния в жидкое происходит непрерывно. Выше критической температуры вещество не может находиться в жидком состоянии.

Если соединить между собой крайние точки горизонтальных участков экспериментальных изотерм (рис. 7.5), то получим колоколообразную кривую, ограничивающую область двухфазного состояния вещества. Эта кривая и участок изотермы, лежащий слева от критической точки K , делят всю площадь диаграммы P - V на три области, соответствующие различным состояниям вещества.

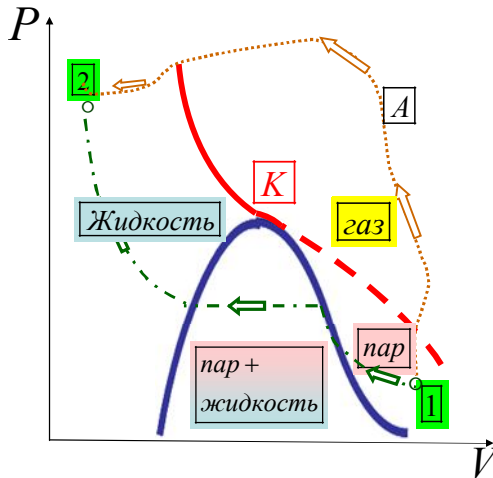


Рис. 7.6. Переход по изотерме 1-2 происходит с расщеплением на две фазы. Переход 1-А-2 происходит в обход двухфазной области

Справа от колоколообразной кривой и верхней ветви критической изотермы располагается область однородных газообразных состояний (рис. 7.6). В ней иногда выделяют область «пара». Любое состояние в этой области отличается от состояний, лежащих в области «газ», тем, что вещество, находящееся первоначально в состоянии «пар», может быть сжижено *изотермически*. При температурах выше критической вещество, находящееся первоначально в состоянии «газ», не может быть сжижено не только изотермически, но и вообще никаким сжатием.

На рис. 7.6 также показан произвольный процесс (1-А-2), посредством которого можно осуществить переход из парообразного состояния в жидкое *без расщепления* на две фазы. В ходе такого процесса вещество все время остается однородным.

Переход вещества из одного фазового состояния в другое называют *фазовым*. В частности, фазовый переход жидкости в газообразное состояние называют *испарением*, а обратный переход из газообразного состояния в жидкое – *конденсацией*.

Контрольные вопросы

1. В чем состоят основные отличия модели реального газа от модели идеального газа?
2. Обоснуйте уравнение состояния для реального газа. Как находятся поправки Ван-дер-Ваальса к уравнению состояния для газа?
3. Какие имеются основания считать, что уравнение Ван-дер-Ваальса в большей мере соответствует природе газа, чем уравнение Клапейрона – Менделеева?
4. Можно ли на опыте обнаружить существование сил молекулярного взаимодействия? Перечислите известные вам опыты (как описанные в данном пособии, так и наблюдавшиеся вами в каких-либо явлениях).
5. Применимо ли уравнение Ван-дер-Ваальса к двухфазной системе жидкость – пар? Почему?
6. Как молекулярно-кинетическая теория объясняет обычно наблюдаемую несжимаемость жидкостей? При каких условиях жидкость сжимаема?

ДОМАШНИЕ ЗАДАНИЯ

5. Основы молекулярной физики

Молекулярно-кинетическая теория

5.1.1. В сосуде вместимостью 2 л находятся 0,2 моля кислорода. Определите плотность газа.

5.1.2. В сосуде вместимостью 5 л находится кислород, концентрация молекул которого равна $9,41 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$. Определите массу газа.

5.1.3. В колбе вместимостью 100 см^3 содержится некоторый газ при температуре 300 К. На сколько понизится давление газа в колбе, если вследствие утечки из колбы выйдет 10^{20} молекул?

5.1.4. Определите число молей азота массой 0,2 кг.

5.1.5. Определите вместимость сосуда, в котором находится газ, если концентрация молекул равна $1,26 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$, а общее их число равно $2,5 \cdot 10^{23}$.

5.1.6. Определите давление идеального газа при температуре 3 К. Примите концентрацию молекул равной 10^{19} см^{-3} .

5.1.7. В сосуде вместимостью 20 л находятся 1,5 кмоль идеального газа. Определите концентрацию молекул в сосуде.

5.1.8. Сколько молекул газа содержится в баллоне вместимостью 30 л при температуре 300 К и давлении 5 МПа?

5.1.9. В баллоне находится кислород массой 4 г. Определите число молекул газа.

5.1.10. Идеальный газ находится при нормальных условиях в закрытом сосуде. Определите концентрацию молекул газа.

5.1.11. Определите число молей и концентрацию молекул газа, содержащегося в колбе вместимостью 240 см^3 при температуре 290 К и давлении 50 кПа.

5.1.12. В сосуде вместимостью 12 л находится газ, число молекул которого составляет $1,44 \cdot 10^{18}$. Определите концентрацию молекул газа.

5.1.13. Кислород при нормальных условиях заполняет сосуд вместимостью 11,2 л. Определите число молей и **массу газа**.

5.1.14. Определите число молей водорода, заполняющего сосуд вместимостью 3 л, если плотность газа равна $6,65 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$.

5.1.15. Определите концентрацию молекул идеального газа при температуре 300 К и давлении 1 мПа.

5.1.16. Давление газа равно 1 мПа, концентрация его молекул равна 10^{10} см^{-3} . Определите температуру газа.

Распределение Максвелла

5.2.1. Найдите среднюю квадратичную скорость молекул водорода при температуре 300 К.

5.2.2. Некоторая масса молекулярного азота находится при температуре 300 К и давлении 10^5 Па. Запас кинетической энергии поступательного движения молекул газа составляет 6,3 Дж. Найдите среднюю квадратичную скорость молекул азота и массу газа.

5.2.3. Определите среднее значение полной кинетической энергии одной молекулы водяного пара при 400 К.

5.2.4. Определите среднюю квадратичную скорость в воздухе пылинки массой 10^{-10} г, если температура воздуха равна 300 К.

5.2.5. В сосуде объемом 1 л содержится 5 г идеального газа под давлением $0,5 \cdot 10^5$ Па. Определите среднюю квадратичную скорость молекул газа.

5.2.6. Определите кинетическую энергию, приходящуюся в среднем на одну степень свободы молекулы азота при температуре 1 кК, а также среднюю кинетическую энергию ее поступательного движения.

5.2.7. При какой температуре молекулы кислорода имеют такую же среднюю квадратичную скорость, как молекулы водорода при температуре 100 К?

5.2.8. Идеальный газ находится в цилиндре, закрытом поршнем. Газ занимает объем 10 м^3 при давлении $9,8 \cdot 10^4$ Па. При переходе газа в новое состояние давление повысилось до $1 \cdot 10^5$ Па, а объем увеличился до $10,5 \text{ м}^3$. Во сколько раз изменилась при этом средняя скорость молекул?

5.2.9. Определите среднюю кинетическую энергию вращательного движения молекулы азота при температуре 1 кК.

5.2.10. Найдите среднюю квадратичную скорость молекул водорода при температуре 20 К.

5.2.11. Плотность газа при давлении $0,98 \cdot 10^5$ Па и температуре 290 К равна $8,2 \cdot 10^{-2} \text{ кг/м}^3$. Определите: 1) молярную массу газа, 2) концентрацию молекул газа.

5.2.12. Определите среднюю кинетическую энергию поступательного движения и среднее значение полной кинетической энергии молекулы водяного пара при температуре 600 К.

5.2.13. Во сколько раз средняя квадратичная скорость молекул кислорода больше средней квадратичной скорости пылинки массой 10^{-8} г, если температура воздуха равна 300 К?

5.2.14. Некоторая масса молекулярного азота находится при температуре 300 К и давлении 10^5 Па. Запас кинетической энергии поступательного движения молекул газа составляет 6,3 Дж. Найдите среднюю квадратичную скорость молекул азота и объем газа.

5.2.15. Давление газа равно 1 мПа, концентрация его молекул равна 10^{10} см⁻³. Определите среднюю кинетическую энергию поступательного движения молекул газа.

5.2.16. Некоторая масса молекулярного азота находится при температуре 300 К и давлении 10^5 Па. Запас кинетической энергии поступательного движения молекул газа составляет 6,3 Дж. Найдите среднюю квадратичную скорость молекул азота и массу газа.

5.2.17. Определите среднее значение полной кинетической энергии одной молекулы гелия и кислорода при 400 К.

5.2.18. Плотность газа при давлении $0,98 \cdot 10^5$ Па и температуре 290 К равна $8,2 \cdot 10^{-2}$ кг/м³. Определите среднюю квадратичную скорость молекул газа.

5.2.19. Определите среднее значение полной кинетической энергии молекулы азота при температуре 1 кК.

5.2.20. Во сколько раз средняя скорость молекул кислорода больше средней скорости пылинки массой 10^{-8} г, если температура воздуха равна 300 К?

5.2.21. Идеальный газ находится в цилиндре, закрытом поршнем. Газ занимает объем 10 м³ при температуре 250 К и давлении $9,8 \cdot 10^4$ Па. При переходе газа в новое состояние давление повысилось до $1 \cdot 10^5$ Па, а объем увеличился до $10,5$ м³. Во сколько раз изменилась при этом средняя квадратичная скорость молекул?

5.2.22. Зная функцию Максвелла для распределения молекул по скоростям, определите среднюю скорость $\langle V \rangle$ молекул.

5.2.23. Зная функцию Максвелла для распределения молекул по скоростям определите среднюю квадратичную скорость $V_{\text{ср.кв}}$.

5.2.24. Зная функцию распределения молекул по скоростям в некотором молекулярном пучке $f(v) = \frac{m_0^2}{2k^2T^2} \exp\left(-\frac{m_0v^2}{2kT}\right)v^3$, выведите выражения для наиболее вероятной скорости $V_{\text{вер}}$.

5.2.25. Зная функцию распределения молекул по скоростям в некотором молекулярном пучке $f(v) = \frac{m_0^2}{2k^2T^2} \exp\left(-\frac{m_0v^2}{2kT}\right)v^3$, найдите выражения для средней скорости $\langle v \rangle$.

5.2.26. Зная функцию Максвелла для распределения молекул по скоростям, выведите формулу наиболее вероятной скорости $V_{\text{вер}}$.

Распределение Больцмана. Барометрическая формула

5.3.1. Пылинки, взвешенные в воздухе, имеют массу $m = 10^{-18}$ г. Во сколько раз уменьшится их концентрация n при увеличении высоты на $\Delta h = 10$ м? Температура воздуха $T = 300$ К.

5.3.2. Одинаковые частицы массой $m = 10^{-12}$ г каждая распределены в однородном гравитационном поле напряженностью $G = 0,2$ мкН/кг. Определите отношение $\frac{n_1}{n_2}$ концентраций частиц, находящихся на эквипотенциальных уровнях, отстоящих друг от друга на $\Delta z = 10$ м. Температура T во всех слоях считается одинаковой и равной 290 К.

5.3.3. На сколько уменьшится атмосферное давление $P = 100$ кПа при подъеме наблюдателя над поверхностью Земли на высоту $h = 100$ м? Считайте, что температура T воздуха равна 290 К и не изменяется с высотой.

5.3.4. На какой высоте h над поверхностью Земли атмосферное давление вдвое меньше, чем на ее поверхности? Считайте, что температура T воздуха равна 290 К и не изменяется с высотой.

5.3.5. Барометр в кабине летящего вертолета показывает давление $P = 90$ кПа. На какой высоте h летит вертолет, если на взлетной площадке барометр показывал давление $P_0 = 100$ кПа? Считать, что температура T воздуха равна 290 К и не изменяется с высотой.

6. Основы классической термодинамики

Уравнение состояния идеального газа

6.1.1. В баллоне содержится газ при температуре 373 К. До какой температуры нужно нагреть газ, чтобы его давление увеличилось в два раза?

6.1.2. В баллоне вместимостью 25 л находится водород при температуре 290 К. После того как часть водорода израсходована, давление в баллоне понизилось на 0,4 МПа. Определите массу израсходованного водорода.

6.1.3. При нагревании идеального газа на 1 К при постоянном давлении объем его увеличился на $1/350$ первоначального объема. Найдите начальную температуру газа.

6.1.4. Какой объем занимает 1 кмоль идеального газа при давлении 1 МПа и температуре 400 К ?

6.1.5. В цилиндр длиной 1,6 м, заполненный воздухом при нормальном атмосферном давлении, начали медленно вдвигать поршень площадью 200 см^2 . Определите силу, которая будет действовать на поршень, если его остановить на расстоянии 10 см от дна цилиндра.

6.1.6. Котел вместимостью 2 м^3 содержит перегретый водяной пар массой 10 кг при температуре 500 К. Определите давление пара в котле.

6.1.7. Полый шар вместимостью 10 см^3 , заполненный воздухом при температуре 573 К, соединили трубкой с чашей, заполненной ртутью. Определите массу ртути, вошедшей в шар при остывании воздуха в нем до температуры 293 К. Изменением вместимости шара следует пренебречь.

6.1.8. Баллон вместимостью 20 л содержит углекислый газ массой 500 г под давлением 1,3 МПа. Определите температуру газа.

6.1.9. Баллон вместимостью 12 л содержит углекислый газ. Давление газа равно 1 МПа, температура 300 К. Определите массу газа в баллоне.

6.1.10. Определите плотность насыщенного водяного пара в воздухе при температуре 300 К. Давление пара при этой температуре равно 3,55 кПа.

6.1.11. Какой объем занимает 1 моль идеального газа при давлении 1 МПа и температуре 400 К ?

6.1.12. Котел содержит перегретый водяной пар массой 10 кг при температуре 500 К и давлении 1,15 МПа. Определите вместимость котла.

6.1.13. При нагревании идеального газа на 1 К при постоянном давлении объем его увеличился на 1/350 первоначального объема. Найдите **конечную** температуру газа.

6.1.14. Определите давление насыщенного водяного пара в воздухе при температуре 300 К, если плотность пара при этой температуре равна $2,56 \cdot 10^{-2}$ кг/м³.

6.1.15. Разность удельных теплоемкостей ($C_p - C_v$) некоторого двухатомного газа равна 260 Дж/(кг · К). Найдите молярную массу этого газа и его удельную теплоемкость при постоянном объеме.

6.1.16. Какова удельная теплоемкость C_v смеси газов, содержащей равное число ν молей ксенона и кислорода?

6.1.17. Вычислите удельную теплоемкость C_v гелия.

6.1.18. Каковы удельные теплоемкости C_v и C_p смеси газов, содержащей кислород массой 10 г и азот массой 20 г ?

6.1.19. Вычислите удельную теплоемкость C_v водорода.

6.1.20. Какова удельная теплоемкость C_v смеси газов, содержащей водород объемом 5 л и гелий объемом 3 л ?

6.1.21. Вычислите удельные теплоемкости C_v и C_p углекислого газа.

6.1.22. Какова удельная теплоемкость C_v смеси газов, содержащей 2 моля кислорода и 4 моля азота ?

6.1.23. Разность удельных теплоемкостей ($C_p - c_v$) некоторого двухатомного газа равна 260 Дж/(кг · К). Найдите молярную массу этого газа и его удельную теплоемкость при постоянном давлении.

6.1.24. Найдите показатель степени адиабаты для смеси газов, содержащей 10 г гелия и 4 г водорода.

6.1.25. Вычислите удельную теплоемкость C_p водорода.

6.1.26. Какова удельная теплоемкость C_p смеси газов, содержащей 2 моля кислорода и 4 моля азота ?

6.1.27. Вычислите удельную теплоемкость C_p гелия.

6.1.28. Какова удельная теплоемкость C_p смеси газов, содержащей водород объемом 5 л и гелий объемом 3 л?

Политропические процессы

Изохорический процесс

6.2.1. Азот массой 5 кг нагрет изохорически на 150 К. Найдите: 1) количество тепла, сообщенное газу; 2) изменение внутренней энергии; 3) совершенную газом работу.

6.2.2. Водород занимает объем 10 м^3 при давлении 100 кПа. Газ нагрели при постоянном объеме до давления 300 кПа. Найдите: 1) количество тепла, сообщенное газу; 2) изменение внутренней энергии и 3) совершенную газом работу.

6.2.3. При изохорическом нагревании кислорода объемом 50 л давление газа изменилось на 0,5 МПа. Найдите количество тепла, сообщенное газу.

6.2.4. Баллон вместимостью 20 л содержит водород при температуре 300 К под давлением 0,4 МПа. Каковы будут температура и давление газа, если ему сообщить количество теплоты 6 кДж ?

6.2.5. Кислород массой 800 г, охлажденный от 373 К до 293 К, сохранил неизменным объем. Найдите: 1) количество тепла, сообщенное газу; 2) изменение внутренней энергии; 3) совершенную газом работу.

Изобарический процесс

6.2.6. Азот нагревался при постоянном давлении, причем ему было сообщено количество теплоты 21 кДж. Найдите: 1) изменение внутренней энергии; 2) совершенную газом работу.

6.2.7. Кислород при постоянном давлении 80 кПа нагревается, при этом его объем увеличивается от 1 м^3 до 3 м^3 . Определите: 1) количество тепла, сообщенное газу; 2) изменение внутренней энергии; 3) совершенную газом работу.

6.2.8. Гелий массой 1 г был нагрет на 100 К при постоянном давлении. Найдите: 1) количество тепла, сообщенное газу; 2) приращение внутренней энергии и 3) совершенную газом работу расширения.

6.2.9. Какая доля количества теплоты, подводимого к идеальному одноатомному газу при изобарическом процессе, расходуется на приращение внутренней энергии и какая доля – на работу расширения ?

6.2.10. Водяной пар расширяется при постоянном давлении. Определите работу расширения, если пару передано количество теплоты 4 кДж.

Изотермический процесс

6.2.11. Какое количество теплоты выделится, если азот массой 1 г, взятый при температуре 280 К под давлением 0,1 МПа, изотермически сжать до давления 1 МПа ?

6.2.12. Азот массой 200 г расширяется изотермически при температуре 280 К, причем объем газа удваивается. Найдите: 1) количество тепла, сообщенное газу; 2) изменение внутренней энергии и 3) совершенную газом работу.

6.2.13. В цилиндре под поршнем находится азот массой 0,6 кг, занимающий объем $1,2 \text{ м}^3$ при температуре 560 К. В результате подвода теплоты газ изотермически расширился и занял объем $4,2 \text{ м}^3$. Найдите: 1) количество тепла, сообщенное газу; 2) изменение внутренней энергии; 3) совершенную газом работу.

6.2.14. При изотермическом расширении водорода массой 1 г, имевшего температуру 280 К, объем газа увеличился в три раза. Найдите: 1) количество тепла, сообщенное газу, и 2) совершенную газом работу.

6.2.15. Азот, занимавший объем 10 л под давлением 0,2 МПа, изотермически расширился до объема 28 л. Найдите: 1) количество тепла, сообщенное газу; 2) совершенную газом работу.

Адиабатический процесс

6.2.16. При адиабатическом сжатии кислорода массой 1 кг совершена работа 100 кДж. Определите конечную температуру газа, если до сжатия кислород находился при температуре 300 К.

6.2.17. Автомобильная шина накачана до давления 220 кПа при температуре 290 К. Во время движения она нагрелась до температуры 330 К и лопнула. Считая процесс, происходящий после повреждения шины, адиабатическим, определите изменение температуры вышедшего из нее воздуха. Внешнее давление воздуха 100 кПа.

6.2.18. Определите работу адиабатического расширения водорода массой 4 г, если температура газа понизилась на 10 К.

6.2.19. При адиабатическом расширении кислорода с начальной температурой 320 К внутренняя энергия уменьшилась на 8,4 кДж, а его объем увеличился на в 10 раз. Определите массу кислорода.

6.2.20. Азот массой 2 г, имевший температуру 300 К, был адиабатически сжат так, что его объем уменьшился в 10 раз. Определите работу сжатия газа.

6.2.21. Водород при нормальных условиях имел объем 100 м^3 . Найдите изменение внутренней энергии газа при его адиабатическом расширении до объема 150 м^3 .

6.2.22. Кислород, занимавший объем 1 л под давлением 1,2 МПа, адиабатически расширился до объема 10 л. Определите работу расширения газа.

6.2.23. При адиабатическом сжатии кислорода массой 20 г его внутренняя энергия увеличилась на 8 кДж и температура повысилась до 900 К. Найдите: 1) повышение температуры и 2) конечное давление, если начальное давление было равно 200 кПа.

6.2.24. Воздух, занимавший объем 10 л при давлении 100 кПа, был адиабатически сжат до объема 1 л. Под каким давлением находится воздух после сжатия?

Второе и третье начала термодинамики

Цикл Карно

6.3.1. В результате кругового процесса газ совершил работу 1 Дж и передал холодильнику количество теплоты 4,2 Дж. Определите термический КПД цикла.

6.3.2. Идеальный газ, совершающий цикл Карно, $2/3$ количества теплоты, полученного от нагревателя, отдает холодильнику. Температура холодильника равна 280 К. Определите температуру нагревателя.

6.3.3. Совершая замкнутый процесс, газ получил от нагревателя количество теплоты 4 кДж. Определите работу газа при протекании цикла, если его термический КПД равен 0,1.

6.3.4. Идеальный газ совершает цикл Карно. Температура холодильника равна 290 К. Во сколько раз увеличится КПД цикла, если температура нагревателя повысится от 400 К до 600 К?

6.3.5. Идеальный газ, совершающий цикл Карно, получив от нагревателя количество теплоты 4,2 кДж, совершил работу 590 Дж. Найдите термический КПД этого цикла. Во сколько раз температура нагревателя больше температуры холодильника?

6.3.6. Идеальный газ совершает цикл Карно. Температура нагревателя в три раза больше температуры холодильника. Нагреватель передал газу количество теплоты 42 кДж. Какую работу совершил газ?

6.3.7. Идеальный газ совершает цикл Карно. Работа изотермического расширения газа равна 5 Дж. Определите работу изотермического сжатия, если термический КПД цикла равен 0,2.

6.3.8. Идеальный газ совершает цикл Карно. Температура нагревателя равна 470 К, температура холодильника равна 280 К. При изотермическом расширении газ совершает работу 100 Дж. Определите термический КПД цикла, а также количество теплоты, которое газ отдает холодильнику при изотермическом сжатии.

6.3.9. Идеальный газ, совершающий цикл Карно, $1/3$ количества теплоты, полученного от нагревателя, отдает холодильнику. Температура нагревателя равна 420 К. Определите температуру холодильника.

6.3.10. Идеальный газ совершает цикл Карно. Температура нагревателя в четыре раза больше температуры холодильника. Какую долю количества теплоты, получаемого за один цикл от нагревателя, газ отдает холодильнику?

Изменение энтропии

6.3.11. Водород массой 6,6 г расширяется изобарически до удвоения объема. Найдите изменение энтропии при этом расширении.

6.3.12. В результате изохорического нагревания водорода массой 1 г давление газа увеличилось в два раза. Определите изменение энтропии газа.

6.3.13. Найдите изменение энтропии при изобарическом расширении 8 г гелия от объема 10 л до объема 25 л.

6.3.14. Найдите изменение энтропии при изобарическом расширении азота массой 4 г от объема 5 л до объема 9 л.

6.3.15. Найдите изменение энтропии при изотермическом расширении 6 г водорода, если давление газа менялось от 100 кПа до 50 кПа.

6.3.16. Азот массой 10,5 г изотермически расширяются от объема 2 л до объема 5 л. Найдите прирост энтропии при этом процессе.

6.3.17. Найдите изменение энтропии при переходе 8 г кислорода от объема 10 л при температуре 353 К к объему 40 л при температуре 573 К.

6.3.18. Кислород массой 10 г нагревается от температуры 323 К до температуры 423 К. Найдите изменение энтропии, если нагревание происходит изохорически.

6.3.19. Найдите изменение энтропии при переходе 6 г водорода от объема 20 л под давлением 150 кПа к объему 60 л под давлением 100 кПа.

6.3.20. Найдите прирост энтропии при превращении 1 г воды, взятой при температуре 273 К, в пар, находящийся при температуре 373 К.

6.3.21. Смешали воду массой 5 кг при температуре 280 К с водой массой 8 кг при температуре 350 К. Найдите: 1) температуру смеси; 2) изменение энтропии, происходящее при смешивании.

6.3.22. Найдите изменение энтропии при превращении 10 г льда, взятого при температуре 253 К, в пар, находящийся при температуре 373 К.

6.3.23. Найдите изменение энтропии при плавлении 1 кг льда, находящегося при 273 К.

6.3.24. Лед массой 200 г, взятый при температуре 263 К, был нагрет до температуры 273 К и расплавлен, после чего образовавшаяся вода была нагрета до температуры 283 К. Определите изменение энтропии в ходе указанных процессов.

ОТВЕТЫ

| | |
|----------------|--|
| 5.1.1. | $3,2 \text{ кг/м}^3$ |
| 5.1.2. | 0,25 г |
| 5.1.3. | 4,14 кПа |
| 5.1.4. | 7,14 моль |
| 5.1.5. | 1,98 л |
| 5.1.6. | 414 Па |
| 5.1.7. | $4,52 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$ |
| 5.1.8. | $3,62 \cdot 10^{25}$ молекул |
| 5.1.9. | $7,53 \cdot 10^{22}$ молекул |
| 5.1.10. | $2,69 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$ |
| 5.1.11. | 4,98 ммоль; $1,25 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$ |
| 5.1.12. | $1,2 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3}$ |
| 5.1.13. | 0,5 моль и 16 г. |
| 5.1.14. | $9,97 \cdot 10^{-3}$ моль |
| 5.1.15. | $2,42 \cdot 10^{17} \text{ м}^{-3}$ |
| 5.1.16. | 7,25 кК |
| 5.2.1. | 1,93 км/с |
| 5.2.2. | $V_{\text{ср.кв.}} = 517 \text{ м/с}$; $1,01 \cdot 10^{21}$ молекул |
| 5.2.3. | $16,6 \cdot 10^{-21}$ Дж |
| 5.2.4. | 352 мкм/с |
| 5.2.5. | 173 м/с |
| 5.2.6. | $6,9 \cdot 10^{-21}$ и $20,7 \cdot 10^{-21}$ Дж |
| 5.2.7. | 1,60 кК |
| 5.2.8. | В 1,035 раза |
| 5.2.9. | $13,8 \cdot 10^{-21}$ Дж |
| 5.2.10. | 499 м/с |
| 5.2.11. | 2,02 кг/кмоль; $2,45 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$ |
| 5.2.12. | $1,24 \cdot 10^{-20}$ и $2,48 \cdot 10^{-20}$ Дж |
| 5.2.13. | В $1,37 \cdot 10^7$ раз |
| 5.2.14. | $4,2 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$; $V_{\text{ср.кв.}} = 517 \text{ м/с}$ |
| 5.2.15. | $1,50 \cdot 10^{-19}$ Дж |

| | |
|----------------|--|
| 5.2.16. | $4,71 \cdot 10^{-5}$ кг; $v_{\text{ср.кб.}} = 517$ м/с |
| 5.2.17. | $8,28 \cdot 10^{-21}$ Дж; $1,38 \cdot 10^{-20}$ Дж |
| 5.2.18. | 1,89 км/с |
| 5.2.19. | $34,5 \cdot 10^{-21}$ Дж |
| 5.2.20. | В $1,37 \cdot 10^7$ раз |
| 5.2.21. | В 1,035 раза |
| 5.2.22. | $\langle v \rangle = \sqrt{8kT/(\pi m_0)} = \sqrt{8RT/(\pi \mu)}$ |
| 5.2.23. | $v_{\text{ср.кб.}} = \sqrt{3kT/m_0} = \sqrt{3RT/\mu}$ |
| 5.2.24. | $v_{\text{вер}} = \sqrt{3kT/m_0} = \sqrt{3RT/\mu}$ |
| 5.2.25. | $\langle v \rangle = 3\sqrt{\pi kT/(8m_0)} = 3\sqrt{\pi RT/(8\mu)}$ |
| 5.2.26. | $v_{\text{вер}} = \sqrt{2kT/m_0} = \sqrt{2RT/\mu}$ |
| 5.3.1. | В $1,95 \cdot 10^{10}$ раз |
| 5.3.2. | 1,65 |
| 5.3.3. | 1,17 кПа |
| 5.3.4. | 5,87 км |
| 5.3.5. | 893 м |
| 6.1.1. | 473 °С |
| 6.1.2. | 8,30 г |
| 6.1.3. | 350 К |
| 6.1.4. | 3,32 м ³ |
| 6.1.5. | 32,4 кН |
| 6.1.6. | 1,15 МПа |
| 6.1.7. | 66,5 г |
| 6.1.8. | 275 К |
| 6.1.9. | 0,212 кг |
| 6.1.10. | $2,56 \cdot 10^{-2}$ кг/м ³ |
| 6.1.11. | 3,32 дм³ |
| 6.1.12. | 2 м³ |
| 6.1.13. | 351 К |
| 6.1.14. | 3,55 кПа |
| 6.1.15. | 0,032 кг/моль; 650 Дж/(кг·К) |
| 6.1.16. | 204 Дж/(кг·К) |
| 6.1.17. | 3,12 кДж/(кг·К) |
| 6.1.18. | 711 и 996 кДж/(кг·К) |

| | |
|---------|------------------------------|
| 6.1.19. | 10,4 кДж/(кг·К) |
| 6.1.20. | 6,42 кДж/(кг·К) |
| 6.1.21. | 567 и 756 Дж/(кг·К) |
| 6.1.22. | 708 Дж/(кг·К) |
| 6.1.23. | 0,032 кг/моль; 909 Дж/(кг·К) |
| 6.1.24. | 1,51 |
| 6.1.25. | 14,5 кДж/(кг·К) |
| 6.1.26. | 992 Дж/(кг·К) |
| 6.1.27. | 5,19 кДж/(кг·К) |
| 6.1.28. | 9,44 кДж/(кг·К) |
| 6.2.1. | 556; 556; 0 кДж |
| 6.2.2. | 5;5;0 МДж |
| 6.2.3. | 62,5 кДж |
| 6.2.4. | 390 К; 520 кПа |
| 6.2.5. | -41,6; -41,6; 0 кДж |
| 6.2.6. | 6; 15 кДж |
| 6.2.7. | 400; 160; 560 кДж |
| 6.2.8. | 520; 312; 208 Дж |
| 6.2.9. | 0,6 и 0,4 |
| 6.2.10. | 1 кДж |
| 6.2.11. | 191 Дж |
| 6.2.12. | 11,6; 0 и 11,6 кДж |
| 6.2.13. | 125; 0 и 125 кДж |
| 6.2.14. | 1,28 кДж |
| 6.2.15. | 2,06 и 2,06 кДж |
| 6.2.16. | 454 К |
| 6.2.17. | 76 К |
| 6.2.18. | 416 Дж |
| 6.2.19. | 67,2 г |
| 6.2.20. | 673 Дж |
| 6.2.21. | -3,79 МДж |
| 6.2.22. | 1,81 кДж |
| 6.2.23. | 616 К; 11,4 МПа |
| 6.2.24. | 2,52 МПа |
| 6.3.1. | 0,192 |
| 6.3.2. | 420 К |
| 6.3.3. | 400 Дж |
| 6.3.4. | 1,88 |
| 6.3.5. | 14 %; 1,16 |

| | |
|---------|--------------------|
| 6.3.6. | 28 кДж |
| 6.3.7. | 4 Дж |
| 6.3.8. | 0,404; 59,6 Дж |
| 6.3.9. | 140 К |
| 6.3.10. | 0,25 |
| 6.3.11. | 66,5 кДж/К |
| 6.3.12. | 7,2 Дж/К |
| 6.3.13. | 38,1 Дж/К |
| 6.3.14. | 2,44 Дж/К |
| 6.3.15. | 17,3 Дж/К |
| 6.3.16. | 2,86 Дж/К |
| 6.3.17. | 5,4 Дж/К |
| 6.3.18. | 1,75 Дж/К |
| 6.3.19. | 70,6 Дж/К |
| 6.3.20. | 7,37 Дж/К |
| 6.3.21. | 323 К; 0,303 кДж/К |
| 6.3.22. | 87,6 Дж/К |
| 6.3.23. | 1,23 кДж/К |
| 6.3.24. | 291 Дж/К |

Таблица физических величин

| | |
|--|--|
| Ускорение свободного падения $g = 9,81 \text{ м/с}^2$ | Число Авогадро $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ |
| Постоянная Больцмана $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$ | Универсальная газовая постоянная $R = 8,31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$ |
| Нормальные условия: давление $P_0 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$; температура $T_0 = 273 \text{ К}$ | |
| Удельная теплоемкость льда $C = 2100 \text{ Дж/(К} \cdot \text{кг)}$ Удельная теплоемкость воды $C = 4200 \text{ Дж/(К} \cdot \text{кг)}$ Удельная теплота парообразования воды $q = 2,26 \cdot 10^6 \text{ Дж/кг}$ Удельная теплота плавления льда $q = 3,35 \cdot 10^5 \text{ Дж/кг}$ | Плотность ρ (кг/м ³): Воздуха – 1,29 Воды – 1000 Ртуты – 13600 |
| Молярные массы μ (кг/моль) молекулярных газов: Азота – 0,028 Водорода – 0,002 Воздуха – 0,029 Водяного пара – 0,018 Кислорода – 0,032 Углекислого газа – 0,044 Молярная масса μ (кг/моль) атомарных газов: Гелия – 0,004 Ксенона – 0,131 | |

**Множители и приставки для образования
десятичных кратных и дольных единиц
и их наименований**

| Кратные | | | Дольные | | |
|----------------|----------------|------------------|----------------|----------------|------------------|
| Множи- тель | Пристав- ка | Обозна- чение | Множи- тель | Пристав- ка | Обозна- чение |
| 10^{18} | экса | Э | 10^{-1} | деци | д |
| 10^{15} | пета | П | 10^{-2} | санتي | с |
| 10^{12} | тера | Т | 10^{-3} | милли | м |
| 10^9 | гига | Г | 10^{-6} | микро | мк |
| 10^6 | мега | М | 10^{-9} | нано | н |
| 10^3 | кило | к | 10^{-12} | пико | п |
| 10^2 | гекто | г | 10^{-15} | фемто | ф |
| 10^1 | дека | да | 10^{-18} | атто | а |

Библиографический список

Волькенштейн В.С. Сборник задач по общему курсу физики. – СПб.: Спец. лит., 1997. – 327 с.

Кикоин А.К., Кикоин И.К. Молекулярная физика. – М.: Наука, 1976. – 478 с.

Кубо Р. Термодинамика. – М.: Мир, 1970. – 302 с.

Ландау Л.Д., Ахиезер А.И., Лифшиц Е.М. Курс общей физики. Механика и молекулярная физика. – М.: Изд. Наука, 1969. – 399с.

Рахитадт Ю.А., Уварова И.Ф., Четкина Н.В. Физика. Молекулярная физика. Учеб. пособие. – М.: Изд. МИСиС, 2005. 91 с.

Савельев И.В. Курс физики, т.1. – М.: Наука, 1989. – 352 с.

Ферми Э. Термодинамика. – Москва - Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2003. – 163 с.

Чертов А.Г., Воробьев А.А. Задачник по физике. – М.: Высшая школа, 1988. – 527 с.

Шебалин О.Д. Молекулярная физика. – М.: Высшая школа, 1978. – 166 с.

РАХШТАДТ Юрий Александрович

ФИЗИКА

Молекулярная физика и термодинамика

Учебное пособие

Часть 2

Редактор *О.В. Андреева*

Компьютерная верстка *М.А. Шамариной, А.А. Беловой*

| | | |
|---|-----------------|-----------------|
| Подписано в печать 27.04.09 | Бумага офсетная | |
| Формат 60 × 90 ¹ / ₁₆ | Печать офсетная | Уч.-изд. л. 7,9 |
| Рег. № 009 | Тираж 150 экз. | Заказ |

Государственный технологический университет
«Московский институт стали и сплавов»,
119049, Москва, Ленинский пр-т, 4

Издательский Дом МИСиС,
119049, Москва, Ленинский пр-т, 2
Тел.: 647-23-09, 954-19-22

Отпечатано в типографии Издательского Дома МИСиС,
117419, Москва, ул. Орджоникидзе, 8/9
Тел.: 954-73-94, 954-19-22