

7. Второе начало термодинамики

7.1. Микро- и макросостояния. Статистический вес

Казалось бы, что в изолированной термодинамической системе возможны любые процессы, в ходе которых сохраняется внутренняя энергия системы. Дело в том, что различные состояния, отвечающие одной и той же энергии, обладают разной вероятностью. Естественно, что изолированная система будет самопроизвольно переходить из менее вероятных в более вероятные состояния либо пребывать преимущественно в состоянии, вероятность которого максимальна.

Пусть, например, изолированная система состоит из двух тел, температура которых в начальный момент времени неодинакова. В такой системе будет протекать процесс теплопередачи, приводящий к выравниванию температуры. После того как температура обоих тел станет одинаковой, система будет оставаться в таком состоянии неограниченно долго. В изолированной системе невозможен процесс, в результате которого температура одного из одинаково нагретых тел стала бы больше или меньше другого.

Рассмотрим еще один пример. Предположим, что одна половина сосуда заполнена газом, а в другой половине – вакуум. Если перегородку убрать, то газ распространится на весь сосуд. Обратный процесс, в результате которого газ самопроизвольно собрался бы в одной из половин сосуда, невозможен. Это обусловлено тем, что вероятность состояния, при котором молекулы газа распределены поровну между обеими половинами сосуда, очень велика, а вероятность состояния, при котором все молекулы газа находились бы в одной из половин не разделенного перегородкой сосуда, практически равна нулю. В литре воздуха при нормальных условиях содержится примерно $3 \cdot 10^{22}$ молекул. Вероятность того, что они распределены между половинами сосуда поровну, в 10^{22} раз превышает вероятность того, что все молекулы соберутся в одной из половин сосуда.

Заметим, что оба процесса – переход теплоты от горячего тела к холодному и распространение газа на весь объем – являются необратимыми. Следовательно, природа необратимости состоит в том, что необратимым является процесс, обратный которому крайне маловероятен.

Из сказанного выше следует, что для того, чтобы определить, какие процессы могут протекать в изолированной термодинамической системе, нужно знать вероятность различных состояний этой системы.

Величина, которая служит для характеристики вероятности состояний, получила название *энтропии*.

Эта величина является, подобно внутренней энергии, функцией состояния системы. Чтобы дать определение энтропии, нужно ввести понятие микро- и макросостояний термодинамической системы.

Микросостояние системы считается **определенным**, если заданы положения и скорости каждой частицы.

Макросостояние определено, если заданы макроскопические параметры системы, а именно температура, давление, объем и т.д.

Если система находится в равновесии, то параметры будут постоянными, а макросостояние – не изменяющимся. Вместе с тем частицы, образующие систему, все время перемещаются и изменяют свой импульс в результате соударений. В соответствии с этим микросостояние системы все время меняется. Отсюда следует, что всякое макросостояние осуществляется различными способами, каждому из которых соответствует некоторое микросостояние системы.

Число различных микросостояний, посредством которых осуществляется данное макросостояние, называется **статистическим весом макросостояния (Ω)**.

В основе статистической физики лежит гипотеза о том, что все микросостояния данной термодинамической системы равновероятны. Отсюда следует, что вероятность макросостояния пропорциональна его статистическому весу.

7.2. Энтропия

В качестве характеристики вероятности макросостояния (или просто состояния) системы принимается величина:

$$\sigma = \ln \Omega, \quad (7.2.1)$$

называемая энтропией системы.

Энтропия, как уже отмечалось, является функцией состояния термодинамической системы. Следовательно, она может быть представлена в

виде функции параметров состояния, таких как p , V , T и т.п. Методами статистической физики можно доказать, что из определения (7.2.1) вытекает следующее соотношение:

$$d\sigma = \frac{d'Q}{kT}, \quad (7.2.2)$$

здесь $d\sigma$ – приращение энтропии, обусловленное получением системой в ходе **обратимого** процесса количества теплоты $d'Q$, k - постоянная Больцмана, T – термодинамическая температура системы.

Чтобы избавиться в формуле (7.2.2) от постоянной Больцмана k , а заодно сделать числовые значения энтропии более удобными, в экспериментальной физике от величины σ переходят к величине $S = k\sigma$, которая также называется энтропией. В соответствии с (7.2.1):

$$S = k \ln \Omega. \quad (7.2.3)$$

Определенная таким образом энтропия измеряется в Джоулях на Кельвин (Дж/К).

Соотношение (7.2.2) применительно к S имеет вид:

$$dS = \frac{d'Q}{T}, \text{ (обратимый процесс)}. \quad (7.2.4)$$

Это соотношение лежит в основе термодинамических применений энтропии.

Из определения S как величины, характеризующей вероятность состояния термодинамической системы, вытекают следующие свойства энтропии:

1. В ходе необратимого процесса энтропия изолированной системы возрастает.

2. Энтропия изолированной системы, находящейся в равновесном состоянии, максимальна.

Утверждение о том, что энтропия изолированной термодинамической системы может только возрасть либо по достижении максимального значения оставаться постоянной (иными словами, не может убывать), **носит название закона возрастания энтропии или второго начала термодинамики.**

В случае изолированной системы $d'Q = 0$. Из формулы (7.2.4), справедливой только для обратимых процессов, вытекает, что в этом случае $dS = 0$, а следовательно $S = const$. Таким образом, в ходе обратимого процесса, протекающего в изолированной системе, энтропия остается постоянной.

Протекание в изолированной системе (т.е. при $d'Q = 0$) необратимого процесса сопровождается ростом энтропии. Поэтому,

$$dS > 0. \quad (7.2.5)$$

Если системе сообщается количество теплоты $d'Q$ в ходе необратимого процесса, то энтропия получает, кроме приращения $d'Q/T$ (знак которого совпадает со знаком $d'Q$), положительное приращение, обусловленное необратимостью процесса. В итоге:

$$dS > \frac{d'Q}{T} \text{ (необратимый процесс)}. \quad (7.2.6)$$

Под T , в этой формуле, подразумевается температура теплового резервуара, от которого данная система получает количество теплоты $d'Q$. Температура системы при необратимом процессе может не иметь определенного значения, потому что состояния системы не являются равновесными. При $d'Q = 0$ формула (7.2.6) переходит в неравенство (7.2.5).

Из формулы (7.2.6) следует, что при протекании необратимого процесса в системе, отдающей теплоту внешней среде (при $d'Q < 0$), энтропия может не только возрастать, но и убывать. Это будет иметь место том случае, когда $\left| \frac{d'Q}{T} \right|$ больше той доли приращения энтропии, которая обусловлена необратимостью процесса.

Формулы (7.2.4) и (7.2.6) можно объединить в одну формулу:

$$dS \geq \frac{d'Q}{T}. \quad (7.2.7)$$

В которой знак равенства относится к обратимым, а знак неравенства – к необратимым процессам.

Отметим, что при протекании обратимого процесса в неизолированной системе энтропия может, как возрастать (если $d'Q > 0$), так и убывать (если $d'Q < 0$).

Состояние, осуществляемое небольшим числом способов, называется **упорядоченным**.

Состояние, осуществляемое многими способами, называется *беспорядочным*.

Следовательно, энтропия является мерой степени беспорядка в системе. Это обстоятельство поясняет смысл соотношения (7.2.4). Сообщение системе теплоты приводит к усилению хаотического движения молекул и, следовательно, увеличивает степень беспорядка в системе. Чем выше температура, т.е. чем больше внутренняя энергия системы, тем меньшим оказывается относительное возрастание беспорядка, обусловленное сообщением системе данного количества теплоты $d'Q$ (тем меньше dS , соответствующее данному $d'Q$).

При абсолютном нуле температуры всякое тело, как правило, находится в состоянии, статистический вес которого равен единице. Согласно формуле (3.2.3) энтропия в этом случае равна нулю. Отсюда следует, что энтропия любого тела стремится к нулю при стремлении к нулю температуры:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0. \quad (7.2.8)$$

Это утверждение называется *теоремой Нерстна или третьим началом термодинамики*.

7.3. Второе начало термодинамики

Кроме приведенной в предыдущем параграфе формулировки, заключающейся в том, что энтропия изолированной системы не может убывать,

$$\Delta S \geq 0. \quad (7.3.1)$$

имеются и другие формулировки второго начала термодинамики. Все формулировки эквивалентны – любая из них может быть получена из других путем логических рассуждений.

Клаузиус сформулировал второе начало термодинамики следующим образом: *невозможны такие процессы, единственным конечным результатом которых был бы переход некоторого количества теплоты от тела,*

менее нагретого, к телу более нагретому.

Иными словами, теплота не может самопроизвольно переходить от холодных тел к горячим. Не следует представлять дело так, что второе начало вообще запрещает переход теплоты от тела менее нагретого к телу более нагретому. Например, в домашнем холодильнике как раз происходит такой переход. Однако этот переход не является единственным результатом процесса. Он сопровождается изменениями в окружающих телах, связанными с совершением компрессором работы над рабочей жидкостью холодильника.

У. Томсону принадлежит *еще одна формулировка второго начала*: невозможны такие процессы, единственным конечным результатом которых явилось бы отнятие от какого-то тела некоторого количества теплоты и превращение этой теплоты полностью в работу.

На первый взгляд может показаться, что формулировке Томсона противоречит, например, процесс изотермического расширения идеального газа. Действительно, в ходе этого процесса все полученное идеальным газом от некоторого тела количество теплоты превращается полностью в работу. Однако получение теплоты и превращение ее в работу не является единственным конечным результатом процесса; кроме того, происходит изменение объема газа.

Утверждение, содержащееся в формулировке Томсона, логически вытекает из утверждения, высказанного в формулировке Клаузиуса. Действительно, работа может быть полностью превращена в теплоту, например при посредстве трения. Поэтому, превратив с помощью процесса, запрещенного формулировкой Томсона, теплоту, отнятую от какого-либо тела, полностью в работу, а затем, превратив эту работу посредством трения в теплоту, сообщаемую другому телу с более высокой температурой, мы осуществили бы процесс, невозможный согласно формулировке Клаузиуса.

Используя процессы, запрещаемые вторым началом термодинамики, можно было бы создать двигатель, совершающий работу за счет теплоты, получаемой от такого, например, практически неисчерпаемого источника энергии, как океан. По сути, такой двигатель был бы равнозначен вечному двигателю. Поэтому, второе начало термодинамики иногда формулируют следующим образом: невозможен перпетуум мобиле (вечный двигатель) второго рода, т. е. такой периодически действующий двигатель, который получал бы теплоту от одного резервуара и превращал ее полностью в работу.

7.4. Коэффициент полезного действия тепловой машины

Термодинамика возникла как наука о превращении теплоты в работу. В задачу этой науки входило создание наиболее эффективных тепловых машин.

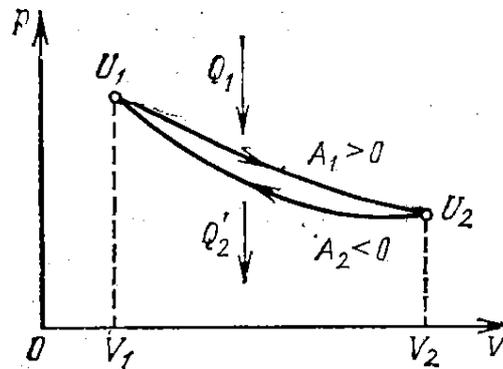


Рис. 7.4.1

Тепловой машиной называется периодически действующий двигатель, совершающий работу за счет получаемого извне количества теплоты.

На рис. 7.4.1 изображен цикл, в ходе которого рабочее тело (например, газ) сначала расширяется до объема V_2 , а затем снова сжимается до первоначального объема V_1 . Для того чтобы работа, совершаемая за цикл, была больше нуля, давление (а, следовательно, и температура) при расширении должно быть больше, чем при сжатии. Для этого рабочему телу нужно в ходе расширения сообщать теплоту, а в ходе сжатия отнимать от него теплоту. Следовательно, должно быть два внешних тела, от одного из которых (мы будем называть его нагревателем) рабочее тело получает теплоту, а другому (назовем его холодильником) рабочее тело отдает теплоту.

По завершении цикла рабочее тело возвращается в исходное состояние. Поэтому, изменение его внутренней энергии за цикл равно нулю. При расширении рабочему телу сообщается теплота Q_1 , а при сжатии отнимается теплота, так что в итоге рабочее тело получает за цикл количество теплоты, равное: $Q_1 - Q_2'$. Поскольку изменение внутренней энергии рабочего тела равно нулю, вся полученная теплота затрачивается на совершение телом работы:

$$A = Q_1 - Q_2' . \quad (7.4.1)$$

Из высказанных выше соображений следует, что для того, чтобы машина работала повторными циклами, часть полученной от нагревателя теплоты должна быть отдана холодильнику. Это согласуется с требованием второго начала термодинамики, согласно которому невозможен периодически

действующий двигатель, который превращал бы полученную от некоторого резервуара теплоту полностью в работу. Таким образом, теплота Q_2' в формуле (7.4.1) в принципе не может равняться нулю и должен существовать отличный от нуля нижний предел возможных значений Q_2' .

Очевидно, что чем полнее превращает тепловая машина полученную ею теплоту в работу, тем эта машина выгоднее.

Эффективность тепловой машины принято характеризовать **коэффициентом полезного действия (сокращенно КПД)**, который определяется как отношение совершаемой за цикл работы A к получаемому от нагревателя за цикл количеству теплоты Q_1 .

$$\eta = \frac{A}{Q_1} \quad (7.4.2)$$

С учетом соотношения (7.4.1), выражение для КПД можно написать в виде:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2'}{Q_1}. \quad (7.4.3)$$

Из определения КПД следует, что он не может быть больше единицы.

Если обратить цикл, изображенный на рис. 7.4.1 (т. е. совершать его против часовой стрелки), получится цикл холодильной машины. Такая машина отбирает от тела с меньшей температурой количество теплоты Q_2 и отдает телу с более высокой температурой количество теплоты Q_1' , большее Q_2 . Над машиной должна быть совершена за цикл работа A' . Эффективность холодильной машины характеризуется ее холодильным коэффициентом, который определяется как отношение отнятого от охлаждаемого тела количества теплоты Q_2 к работе A' , затрачиваемой на приведение машины в действие:

холодильный коэффициент:

$$k_{\text{хол}} = \frac{Q_2}{A} = \frac{Q_2}{Q_1' - Q_2}.$$

Коэффициент полезного действия необратимой тепловой машины всегда меньше, чем обратимой машины, работающей в аналогичных условиях (т. е. с теми же нагревателем и холодильником). Это вытекает из следующих соображений. Допустим, что машина состоит (как это обычно бывает) из

закрытого подвижным поршнем цилиндрического сосуда, в котором находится газ (рабочее тело). Получая теплоту Q_1 от нагревателя, газ расширяется и, толкая поршень, совершает положительную работу A_+ . Затем газ сжимается, отдавая холодильнику теплоту Q_2 и совершая отрицательную работу, модуль которой равен A_- . Работа за цикл равна $A = A_+ - A_-$. Для того, чтобы процессы расширения и сжатия были обратимыми, они должны протекать бесконечно медленно (практически очень медленно). Кроме того, должно отсутствовать трение между поршнем и стенками сосуда, потому что трение является типичным необратимым процессом — оно всегда сопровождается превращением работы в теплоту, обратный процесс превращения за счет трения теплоты в работу невозможен.

Пусть работа, совершаемая за цикл обратимой машиной, равна $A_{обр}$. Теперь осуществим тот же цикл быстро и при наличии трения. При быстром расширении газа давление, его в непосредственной близости к поршню будет меньше, чем при медленном расширении (создавшееся под поршнем разрежение не сразу распространяется на весь объем). Поэтому, положительная работа газа при необратимом расширении будет меньше, чем при обратимом:

$$[(A)_+]_{необр} < [(A)_+]_{обр}$$

В результате работа $A = A_+ - A_-$, совершаемая за цикл рабочим телом (газом) необратимой машины за счет полученной от нагревателя теплоты Q_1 будет меньше, чем работа, совершаемая за счет такого же количества теплоты рабочим телом обратимой машины: $A_{необр} < A_{обр}$. Трение, существующее в необратимой машине, приводит к превращению части совершенной рабочим телом работы в теплоту, что также снижает КПД машины.

Таким образом, из физических соображений можно заключить, что КПД у необратимой тепловой машины меньше, чем у обратимой машины, работающей в тех же условиях. В следующем параграфе мы докажем это, основываясь на втором начале термодинамики.

7.5. Цикл Карно

Рабочий цикл обратимой тепловой машины содержит участки, в ходе которых рабочее тело машины обменивается теплотой с нагревателем и холодильником. Выясним, при каких условиях процесс теплообмена будет обратимым.

Предположим, что какое-то тело обменивается теплотой с другим телом, которое мы будем называть тепловым резервуаром. Пусть теплоемкость резервуара бесконечно велика. Это означает, что получение или отдача резервуаром конечного количества теплоты не изменяет его температуры. Процесс теплообмена тела с резервуаром может быть обратимым только при условии, что в ходе этого процесса температура тела будет равна температуре

резервуара. Действительно, допустим, что тело получает теплоту от резервуара с температурой T , имея температуру, меньшую T . При протекании того же процесса в обратном направлении тело сможет вернуть резервуару полученную от него теплоту только в том случае; если его температура будет, во всяком случае, не ниже, чем T . Следовательно, при прямом и при обратном ходе процесса температура тела будет различной — тело проходит в обоих случаях через различные последовательности состояний, и процесс будет необратимым.

Таким образом, процесс теплообмена может быть обратимым лишь в том случае, если, получая теплоту и возвращая ее при обратном ходе резервуару, тело имеет одну и ту же температуру, равную температуре резервуара. Точнее, при получении теплоты температура тела должна быть на бесконечно малую величину меньше температуры резервуара (иначе: теплота не потечет от резервуара к телу), а при отдаче теплоты температура тела должна быть на бесконечно малую величину больше температуры резервуара.

Итак, единственным обратимым процессом, сопровождающимся теплообменом с резервуаром, температура которого остается неизменной, является изотермический процесс, протекающий при температуре резервуара.

Для работы тепловой машины необходимо наличие двух тепловых резервуаров — нагревателя и холодильника. Допустим, что теплоемкость резервуаров бесконечно велика. Выясним, какой обратимый цикл может совершать рабочее тело машины в этих условиях. Этот цикл, очевидно, должен состоять как из процессов, в ходе которых тело обменивается теплотой с нагревателем и холодильником, так и из процессов, не сопровождающихся теплообменом с внешней средой, т. е. адиабатических процессов. Выше мы установили, что единственным обратимым процессом, сопровождающимся теплообменом с резервуаром, температура которого остается неизменной, является изотермический процесс, протекающий при температуре резервуара.

Таким образом, мы приходим к выводу, что обратимый цикл, совершаемый в тепловой машине рабочим телом, вступающим в теплообмен с двумя резервуарами бесконечно большой теплоемкости (нагревателем и холодильником), может состоять только из двух изотерм (при температурах резервуаров) и двух адиабат. Такой цикл был впервые введен в рассмотрение С. Карно и *носит название цикла Карно.*

Отметим, что цикл Карно по определению обратимый. Поэтому встречающийся иногда термин «обратимый цикл Карно» неправомерен (необратимого цикла Карно не существует).

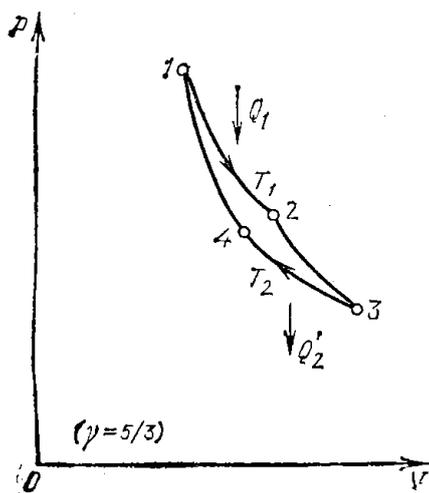


Рис. 7.5.1

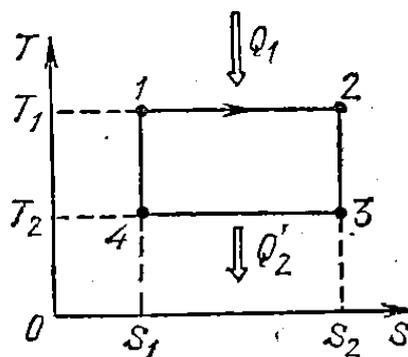


Рис. 7.5.2

При адиабатическом процессе $d'Q = 0$. Поэтому, согласно (7.2.4) - $dS = 0$ и, следовательно, энтропия остается постоянной.

В связи с этим, обратимый адиабатный процесс называют **изоэнтропийным**.

Мы установили, что цикл Карно состоит из двух изотерм и двух адиабат (изоэнтроп). На рис. 7.5.1 показано, как выглядит цикл Карно на диаграмме p, V в случае, когда рабочим телом является идеальный газ. Предельно просто выглядит цикл Карно на диаграмме T, S (рис. 7.5.2), причем не только для идеального газа, но и для веществ с какими угодно свойствами. На участке 1 - 2 рабочее тело получает от нагревателя с температурой T_1 количество теплоты Q_1 . Для изотермического процесса это количество теплоты можно представить в виде:

$$Q_1 = T_1(S_2 - S_1).$$

На участке 3 - 4 тело отдает холодильнику с температурой T_2 количество теплоты Q_2 , что эквивалентно получению телом количества теплоты $-Q_2$. Это количество теплоты можно представить в виде:

$$-Q_2 = T_2(S_1 - S_2).$$

Подставив найденные значения Q_1 и Q_2' в формулу (7.4.3), придем к равенству:

$$\eta = \frac{T_1(S_2 - S_1) + T_2(S_1 - S_2)}{T_1(S_2 - S_1)},$$

из которого следует, коэффициент полезного действия цикла Карно определяется формулой:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (7.5.1)$$

При выводе формулы (7.5.1) мы не делали никаких предположений о свойствах рабочего тела и устройстве тепловой машины.

Следовательно, можно утверждать, что КПД всех обратимых машин, работающих в идентичных условиях (т.е. при одной и той же температуре нагревателя и холодильника), одинаков и определяется только температурами нагревателя и холодильника. **Это утверждение носит название теоремы Карно.**

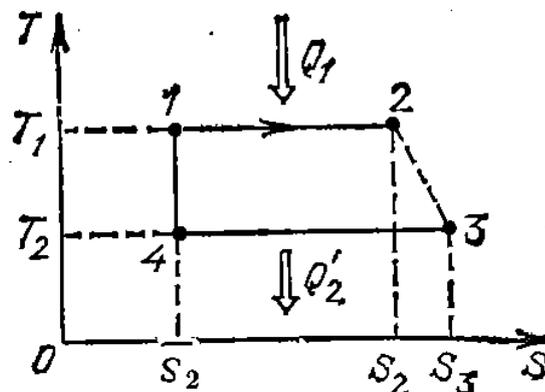


Рис. 7.5.3

Предположим, что в машине, работавшей по циклу Карно, появилась необратимость на адиабатном участке 2 - 3 (рис. 7.5.3; необратимые процессы условно изображаются на диаграммах штриховыми линиями). Состояния 2 и 3 будем считать равновесными. При необратимом адиабатном процессе энтропия возрастает, поэтому состояние 3 окажется на диаграмме правее состояния 3 на рис. 7.5.2., в результате обратимый изотермический процесс 3 - 4 станет «длиннее» и площадь прямоугольника, численно равная Q_2' , увеличится. Таким образом, появление необратимости на участке 2 - 3, привело к увеличению количества теплоты, отдаваемого холодильнику, и, следовательно, к

уменьшению КПД тепловой машины. В ходе рассуждений мы не делали никаких предположений о свойствах рабочего тела, характере необратимости и устройстве машины. Поэтому результат, к которому мы пришли, имеет общий характер: КПД любой необратимой машины всегда меньше, чем КПД обратной машины, работающей в тех же условиях.

Таким образом, КПД, определяемый формулой (7.5.1), является предельным, допустим вторым началом термодинамики.

7.6. Явления переноса

7.6.1. Эмпирические уравнения явлений переноса

До сих пор мы изучали равновесные состояния и обратимые процессы. Если нарушить равновесия в системе и предоставить ее самой себе, то возникает процесс релаксации, в результате которого система возвращается в равновесное состояние. Будем считать, что за счет воздействия извне неравновесное состояние системы сохраняется неизменным в течение неограниченного времени, вследствие чего возникшие в системе процессы будут стационарными. Кроме того, будем считать, что нарушения равновесия невелики.

Нарушение равновесия приводит к переносу из одних мест среды в другие либо вещества, либо энергии, либо импульса и т.п. Интенсивность процесса переноса характеризуется потоком соответствующей величины.

Потоком физической величины (массы, энергии, импульса, электрического заряда) называется количество этой величины, проходящее в единицу времени через некоторую поверхность. Поток – скалярная физическая величина, знак которой определяется выбором направления, вдоль которого поток считается положительным. Мы будем рассматривать потоки через плоские поверхности, перпендикулярные к оси z . Если поток данной величины направлен вдоль выбранной оси, мы будем считать его положительным, в противном случае – отрицательным.

Диффузия. Диффузией называется обусловленное тепловым движением выравнивание концентраций в смеси нескольких веществ. Этот процесс наблюдается в газообразных, жидких и твердых средах. Мы ограничимся рассмотрением только двухкомпонентных смесей.

Пусть в единице объема смеси находится n_1 молекул одной компоненты и n_2 молекул другой компоненты. Число молекул в единице объема будем называть концентрацией данной компоненты.

Вследствие теплового движения возникает поток молекул каждой из компонент в направлении убывания ее концентрации. Экспериментально установлено, что поток молекул i -той компоненты через перпендикулярную к оси z поверхность S определяется уравнением

$$N_i = -D \frac{dn_i}{dz} S, \quad (7.6.1.1)$$

где D – коэффициент диффузии. Таким образом, поток молекул пропорционален градиенту концентрации. Знак минус в уравнении (7.6.1.1) обусловлен тем, что поток направлен в сторону убывания концентрации.

Если ввести понятие диффузионного потока как плотности потока массы диффундирующего компонента, то закон диффузии (закон Фика) будет записан следующим образом

$$j_i = -D \frac{d\rho_i}{dx}, \quad (7.6.1.2)$$

где j – плотность потока массы, т.е. масса i -того компонента, прошедшего в единицу времени через единицу площади, перпендикулярной к направлению градиента плотности ρ_i .

Коэффициент диффузии в СИ измеряется в $\text{м}^2/\text{с}$.

Теплопроводность. Если в разных местах тела температура различна, то возникает поток тепла из мест более нагретых в места менее нагретые, продолжающийся до тех пор, пока температура во всем теле не выравняется. И здесь механизм процесса связан с хаотичным движением молекул: молекулы из более нагретых мест тела, сталкиваясь с молекулами соседних, менее нагретых участков, передают им часть своей энергии.

Предположим, что температура среды меняется только вдоль направления x . Поток тепла q определим как количество теплоты, проходящего в единицу времени через единичную площадку,

перпендикулярную оси x . Связь теплового потока с градиентом температуры выражается соотношением

$$q = -\kappa \frac{dT}{dx}. \quad (7.6.1.3)$$

Здесь dT/dx – градиент температуры вдоль оси x , κ – коэффициент теплопроводности. Знак минус отражает тот факт, что теплота течет в направлении убывания температуры.

Поскольку единицей теплового потока является $\text{Вт}/\text{м}^2$, то λ измеряется в $\text{Вт}/\text{м}\cdot\text{К}$.

Уравнение (7.6.1.3) представляет собой аналитическое выражение закона Фурье.

Внутреннее трение. Рассмотрим поток жидкости (или газа), скорость течения в котором различна в разных местах. Такое состояние жидкости не является равновесным, и в ней будут происходить процессы, стремящиеся выравнять скорость течения. Эти процессы называются внутренним трением или вязкостью. При внутреннем трении благодаря тепловому движению молекул происходит передача импульса от более быстрых участков потока к менее быстрым.

Предположим, что жидкость течет везде в одном направлении, т.е. вектор скорости течения (обозначим \vec{u}) имеет постоянное вдоль всего потока направление. Предположим также, что величина скорости u меняется только вдоль одного направления, перпендикулярного направлению скорости. Выберем это направление в качестве оси x .

Введем понятие плотности потока импульса: это полный импульс, переносимый в 1 с в положительном направлении оси x через единичную площадку, перпендикулярную оси x ; обозначим его буквой Π . В полной аналогии с другими процессами можно утверждать, что плотность потока импульса пропорциональна градиенту скорости течения u :

$$\Pi = -\eta \frac{du}{dx}, \quad (7.6.1.4)$$

где η – динамическая вязкость (коэффициент внутреннего трения) среды, который измеряется в кг/(м·с) или Па·с. Уравнение (7.6.1.4) называется уравнением Ньютона.

Рассмотренные выше явления – диффузия, теплопроводность и вязкость – имеют аналогичный механизм. Во всех трех случаях происходит выравнивание свойств тела, если это свойство (состав, температура или скорость течения) было первоначально неодинаково в разных местах тела; тем самым происходит приближение к состоянию теплового равновесия. Во всех трех случаях это осуществляется молекулярным переносом некоторой величины из одной части тела в другую. В случае диффузии мы имеем дело с переносом числа частиц различных компонент смеси, в случае теплопроводности – с переносом энергии, а в случае внутреннего трения – с переносом импульса.

7.6.2. Коэффициенты переноса газов

Молекулы газа при своем движении сталкиваются друг с другом. Под столкновением молекул подразумевается процесс их взаимодействия, в результате которого изменяются направление движения и модуль скорости молекул. Изменение направления движения молекул вызывается силами их взаимодействия, которые становятся заметными лишь при малых расстояниях между ними. Именно с таким понятием столкновения связана величина, которой характеризуют размеры молекул. Расстояние d , на которое сближаются при столкновении центры молекул, называется эффективным диаметром молекулы. Очевидно, что, чем выше температура (больше кинетическая энергия молекулы), тем меньше d . Другими словами, эффективный диаметр уменьшается с ростом температуры.

Величина

$$\sigma = \pi d^2 \quad (7.6.2.1)$$

называется эффективным сечением молекулы.

Столкновения молекул в газе происходят совершенно беспорядочно, поэтому и путь, проходимый молекулой между двумя

последовательными столкновениями, может быть самым разнообразным. Введем понятие средней длины свободного пробега молекул как среднего расстояния $\langle \lambda \rangle$, проходимого молекулой между двумя последовательными соударениями с другими молекулами. Точно также различным может быть и число столкновений, испытываемых молекулой в единицу времени, и следует говорить только о среднем значении этой величины.

Эти две связанные между собой величины – средняя длина свободного пробега $\langle \lambda \rangle$ и среднее число столкновений в единицу времени $\langle \nu \rangle$ – являются главными характеристиками процесса столкновений молекул в газах.

Среднее число столкновений молекулы в единицу времени можно рассчитать по формуле

$$\langle \nu \rangle = \sqrt{2} \pi d^2 \langle v \rangle n, \quad (7.6.2.2)$$

где $\langle v \rangle$ – средняя арифметическая скорость молекул, n – концентрация молекул.

Разделив средний путь, проходимый молекулой за секунду, т.е. $\langle v \rangle$, на число столкновений ν , получим среднюю длину свободного пробега молекул:

$$\langle \lambda \rangle = \frac{\langle v \rangle}{\langle \nu \rangle} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n}. \quad (7.6.2.3)$$

Используя понятие о средней длине свободного пробега, можно выяснить характер зависимости коэффициентов диффузии, теплопроводности и внутреннего трения от состояния газа.

Коэффициент диффузии. Рассмотрим смесь двух газов, общее давление которой везде одинаково, а состав меняется вдоль одного направления, которое выбираем в качестве оси x .

Будем рассматривать один из газов в смеси, и пусть n_1 – концентрация этого газа, которая является функцией координаты x . Диффузионный поток j представляет собой произведение массы одной молекулы на разность числа молекул, проходящих за единицу времени в положительном направлении оси x через перпендикулярную ей единичную

площадку над числом молекул, проходящих через эту же площадку в отрицательном направлении.

Число молекул, проходящих за 1 секунду через единичную площадку по порядку величины равно произведению $n_1 \langle v \rangle$. При этом можно считать, что число молекул, пересекающих эту площадку слева направо, определяется значением концентрации n_1 в том месте, где молекулы испытали свое последнее столкновение, т.е. на расстоянии $\langle \lambda \rangle$ слева от площадки; для молекул же, проходящих справа налево, надо взять значение n_1 на расстоянии $\langle \lambda \rangle$ справа от площадки. Если координата самой площадки есть x , то, следовательно, диффузионный поток дается разностью

$$j \sim m_0 [\langle v \rangle n_1(x - \langle \lambda \rangle) - \langle v \rangle n_1(x + \langle \lambda \rangle)]. \quad (7.6.2.4)$$

Поскольку длина пробега $\langle \lambda \rangle$ – малая величина, то разность $n_1(x - \langle \lambda \rangle) - \langle v \rangle n_1(x + \langle \lambda \rangle)$ можно заменить на $-\langle \lambda \rangle \frac{dn_1}{dx}$. Таким образом,

$$j \sim -m_0 \langle v \rangle \langle \lambda \rangle \frac{dn_1}{dx} = -\langle v \rangle \langle \lambda \rangle \frac{d\rho_1}{dx}. \quad (7.6.2.5)$$

Сравнив это выражение с формулой (7.6.1.2), мы видим, что коэффициент диффузии в газе по порядку величины равен

$$D \sim \langle v \rangle \langle \lambda \rangle. \quad (7.6.2.6)$$

Более точный расчет дает для коэффициента диффузии выражение

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle \lambda \rangle. \quad (7.6.2.7)$$

Определение **коэффициента теплопроводности**, по существу не требует новых вычислений, так как между процессами диффузии и теплопроводности существует аналогия: теплопроводность представляет собой «диффузию энергии». Следовательно, произведение $\langle v \rangle \langle \lambda \rangle$ нужно умножить на теплоемкость единицы объема газа. В итоге получим

$$\kappa = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle \lambda \rangle \rho c_v, \quad (7.6.2.8)$$

где ρ – плотность газа, c_v – удельная теплоемкость газа при постоянном объеме.

Величину **коэффициента внутреннего трения** (динамической вязкости) газов можно оценить, основываясь на том, что все три процесса

осуществляются одним и тем же молекулярным механизмом. В данном случае величиной, аналогичной коэффициенту диффузии, является кинематическая вязкость $\tau = \eta/\rho$, которая по порядку величины должна совпадать с коэффициентом диффузии, т.е. $\tau = \frac{1}{3}\langle v \rangle \langle \lambda \rangle$. Для динамической вязкости газов получаем выражение

$$\eta = \frac{1}{3}\rho\langle v \rangle \langle \lambda \rangle \quad (7.6.2.9)$$

Сравнение выражений (7.6.2.8) и (7.6.2.9) дает простую связь между динамической вязкостью и коэффициентом теплопроводности

$$\kappa = \eta c_v \quad (7.6.2.10)$$

Если сравнить выражения (7.6.2.7) и (7.6.2.9), то легко видеть связь между коэффициентом диффузии и динамической вязкостью

$$D = \frac{\eta}{\rho}. \quad (7.6.2.11)$$

Как мы знаем величина $\frac{\eta}{\rho}$, которая называется кинематической вязкостью, имеет смысл некоторого коэффициента диффузии. В самом деле, вязкость η есть некоторый поток импульса (отнесенный к единичному градиенту скорости). С другой стороны, произведение плотности газа ρ на скорость представляет собой импульс единицы объема. Поэтому отношение потока импульса η к плотности ρ представляет собой поток скорости. Это и дает нам право называть кинематическую вязкость коэффициентом диффузии скорости.

Наконец, если сравнить выражения (7.6.2.7) и (7.6.2.8), то получим соотношение

$$D = \frac{\kappa}{\rho c_v} \quad (7.6.2.12)$$

Величина $\frac{\kappa}{\rho c_v}$ называется коэффициентом температуропроводности и имеет смысл коэффициента диффузии температуры. Действительно коэффициент теплопроводности κ определяет поток количества теплоты, переносимый газом. Величина же ρc_v есть не что иное, как теплоемкость единицы объема газа. Изменение температуры газа, как известно, определяется

отношением сообщенного количества теплоты к теплоемкости газа ($\Delta T = \Delta Q / C$). Поэтому отношение потока количества теплоты к теплоемкости, т.е. $\frac{\kappa}{\rho c_v}$, представляет собою поток температуры при градиенте температуры, равном единице, т.е. коэффициент диффузии температуры.

Из сказанного следует, что рассмотренные нами явления переноса можно трактовать как процессы диффузии: вещества, температуры и скорости соответственно. Этим и объясняются приведенные количественные соотношения между коэффициентами переноса D , κ и η , которые хорошо оправдываются на опыте.

Любой из коэффициентов переноса, будучи измерен на опыте, позволяет оценить среднюю длину свободного пробега $\langle \lambda \rangle$ молекулы, а следовательно, и размеры молекулы. Вычисленные значения сечений молекул данного газа из различных коэффициентов переноса близко совпадают и называются газокинетическими сечениями.

Примеры решения задач

Задача 1. Сосуд емкостью 2 л содержит азот при температуре 27°C и давлении 0,5 атм. Найти число молекул в сосуде, число столкновений между всеми молекулами за 1 с, среднюю длину свободного пробега молекул.

Решение. Число молекул находим из уравнения Менделеева – Клапейрона:

$$pV = \frac{N}{N_A} RT \rightarrow N = \frac{pV N_A}{RT}, N \approx 2.45 \cdot 10^{22} \text{ молекул}$$

Средняя длина свободного пробега определяется $\langle \lambda \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}$, где d – эффективный диаметр молекулы азота (из таблиц $d = 3,1 \cdot 10^{-10}$ м), n – концентрация молекул, которую можно выразить их формулы $p = nkT$. В итоге формула средней длины свободного пробега следующая:

$$\langle \lambda \rangle = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p}, \quad \langle \lambda \rangle = 1,92 \cdot 10^{-7} \text{ м}$$

Число столкновений каждой молекулы с остальными за 1 с:

$$\langle z \rangle = \frac{\langle v \rangle}{\langle \lambda \rangle},$$

где $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$ – средняя арифметическая скорость.

Общее число столкновений за 1 с равно:

$$Z = \frac{1}{2} N \langle z \rangle = \sqrt{\frac{4RT}{\pi M}} \cdot \pi d^2 \frac{p^2 V}{k^2 T^2}, Z = 3,04 \cdot 10^{31} \text{ с}^{-1}$$

Задача 2. Найти плотность азота, если молекула за 1 с испытывает $2,05 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ столкновений при температуре 280 К. Какова средняя длина свободного пробега молекул?

Решение. Плотность азота определяется по формуле $\rho = m/V$, где m – масса азота; V – объем. Массу азота можно выразить через молярную массу M , число Авогадро N_A и концентрацию n :

$$m = \frac{MnV}{N_A} \rightarrow \rho = \frac{Mn}{N_A}.$$

Концентрацию молекул находим из формулы для числа столкновений:

$\langle z \rangle = \sqrt{2} \pi d^2 n \langle v \rangle \rightarrow n = \frac{\langle z \rangle}{\sqrt{2} \pi d^2 \langle v \rangle}$, где $d = 3,1 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ – эффективный диаметр молекулы азота, $\langle v \rangle$ – средняя арифметическая скорость молекул;

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

Подставляя в формулу плотности выражение для концентрации, получаем:

$$\rho = \frac{M \langle z \rangle}{4 N_A d^2 \sqrt{\frac{\pi RT}{M}}} \rightarrow \rho = 4,86 \cdot 10^{-2} \text{ кг/м}^3$$

Среднюю длину свободного пробега находим с использованием выражения концентрации молекул:

$$\langle \lambda \rangle = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \cdot \frac{1}{\langle z \rangle} \rightarrow \langle \lambda \rangle = 2,24 \text{ мкм}$$

Задача 3 Вычислить коэффициент внутреннего трения и коэффициент диффузии кислорода, находящегося при давлении 0,2 МПа и температуре 280 К.

Решение На основании представлений молекулярно-кинетической теории газов коэффициент внутреннего трения идеального газа (динамическая вязкость) и коэффициент диффузии определяются по формулам:

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \langle v \rangle \langle \lambda \rangle$$

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle \lambda \rangle$$

Из этих двух формул следует $D = \frac{\eta}{\rho}$

Среднюю арифметическую скорость и среднюю длину свободного пробега молекул находим по формулам:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

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

Из основного уравнения МКТ газов определяем концентрацию:

$$n = \frac{p}{kT}, \text{ где } k - \text{ постоянная Больцмана.}$$

Выражение для концентрации подставляем в уравнение длины свободного пробега: $\langle \lambda \rangle = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi d^2 p}$.

Окончательный вид расчётной формулы для коэффициента диффузии имеет вид: $D = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \cdot \frac{kT}{\sqrt{2} \pi d^2 p} = \frac{2kT}{3\pi d^2 p} \sqrt{\frac{RT}{\pi M}}$.

Формула плотности кислорода выведена в предыдущей задаче: $\rho = \frac{Mn}{N_A}$.

Подставляя сюда выражение для концентрации, получим: $\rho = \frac{Mp}{N_A kT}$. Далее

подставляем в формулу связи между динамической вязкостью и

коэффициентом диффузии: $\eta = \frac{2\sqrt{MRT}}{3\pi\sqrt{\pi}d^2 N_A}$

Вычисления: $D = 7,4 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$; $\eta = 2 \cdot 10^{-5} \text{ кг}/(\text{м} \cdot \text{с})$

Вопросы для самоконтроля

1. Какое состояние системы является источником явлений переноса?
2. Что такое поток физической величины?
3. Какое явление называется диффузией?
4. Какое явление называется теплопроводностью?
5. Какое явление называется вязкостью (внутренним трением)?
6. Что показывает закон Фика?
7. Каков физический смысл коэффициента диффузии? Единицы измерения коэффициента диффузии?
8. Что показывает закон Фурье?
9. Каков физический смысл коэффициента теплопроводности? Единицы измерения коэффициента теплопроводности?
10. Что показывает закон Ньютона?
11. Каков физический смысл динамической вязкости? Единицы измерения динамической вязкости?
12. Каков механизм явлений переноса в газах?
13. Что такое эффективный диаметр молекул? Что он характеризует?
14. Что такое средняя длина свободного пробега молекулы?
15. В чем смысл коэффициента температуропроводности?
16. Формулы коэффициентов переноса в газах и связь между ними.

Вопросы для самоконтроля

1. Какая величина характеризует вероятность того или иного термодинамического состояния?
2. Чем определяется микро- и макросостояние системы?
3. Что гласит второе начало термодинамики?
4. Какие функции выполняют основные компоненты теплового двигателя?
5. Что утверждает теорема Карно?

Примеры решения задач

Задача 1. Баллон содержит сжатый газ при температуре 27°C и давлении 4,05 МПа. Каково будет давление, если из баллона выпустить половину массы газа, а температуру понизить до 12°C?

Дано:

$$T_1 = 300 \text{ К};$$

$$p_1 = 4,05 \text{ МПа};$$

$$m_1 = m; m_2 = 0,5m;$$

p_2 - ?

Решение:

Запишем уравнение состояния идеального газа для обеих температур $T_2 = 285 \text{ К}$ масс газа, учитывая, что объемы, занимаемые газом одинаковы:

$$p_1 V = \frac{m_1}{M} RT_1; p_2 V = \frac{m_2}{M} RT_2.$$

Решая их совместно, получим:

$$p_2 = \frac{m_2 T_2 p_1}{m_1 T_1}; p_2 = 1,9 \cdot 10^6 \text{ Па}.$$

Задача 2. В сосуде находится смесь 10 г углекислого газа и 15 г азота. Найти плотность этой смеси при температуре 27°C и давлении 150 кПа.

Дано:

$$m_1 = 10^{-2} \text{ кг};$$

$$m_2 = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ кг};$$

$$T = 300 \text{ К};$$

$$p = 150 \cdot 10^3 \text{ Па}$$

ρ - ?

Решение:

$$\text{Плотность смеси газов по определению: } \rho = \frac{m_1 + m_2}{V}.$$

Уравнение состояния смеси газов:

$$pV = \left(\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2} \right) RT;$$

$$V = \frac{1}{\rho} \left(\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2} \right) RT = \frac{(M_2 m_1 + M_1 m_2) RT}{\rho M_1 M_2}.$$

Тогда

$$\rho = \frac{(m_1 + m_2) \rho M_1 M_2}{(M_2 m_1 + M_1 m_2) RT}.$$

$$[\rho] = \frac{\frac{\text{кг} \cdot \text{Па} \cdot \frac{\text{кг}^2}{\text{моль}^2}}{\text{кг}} \cdot \frac{\text{кг} \cdot \frac{\text{Н}}{\text{м}}}{\text{моль} \cdot \text{К}}}{\frac{\text{кг}}{\text{моль}} \cdot \frac{\text{кг} \cdot \frac{\text{Н}}{\text{м}}}{\text{моль} \cdot \text{К}}} = \frac{\text{кг} \cdot \frac{\text{Н}}{\text{м}}}{\text{Н} \cdot \text{м}} = [\text{кг} / \text{м}^3].$$

$$M_1 = 44 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль},$$

$$M_2 = 28 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль},$$

$$\rho = 1,98 \text{ (кг/м}^3\text{)}.$$

Задача 3. Средняя квадратичная скорость молекул некоторого газа равна 450 м/с. Давление равно 50 кПа. Найти плотность газа при этих условиях.

Дано:

$$V_{\text{ср.кв.}} = 450 \text{ м/с};$$
$$P = 50 \cdot 10^3 \text{ Па};$$

ρ - ?

Решение:

Исходные формулы определения плотности: $\rho = m/V$.
уравнение состояния идеального газа:

$$\rho V = \frac{m_1}{M} RT \rightarrow \rho = \frac{pM}{RT},$$

определение среднеквадратичной скорости:

$$V_{\text{ср.кв.}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \rightarrow T = \frac{V_{\text{ср.кв.}}^2 M}{3R}.$$

Последовательная подстановка дает расчетную формулу:

$$\rho = \frac{pM}{RT} = \frac{3p}{V_{\text{ср.кв.}}^2},$$

$$[\rho] = \frac{\frac{\text{Па}}{\text{м}^2}}{\frac{\text{с}^2}{\text{м}^2}} = \frac{\text{Н} \cdot \text{с}^2}{\text{м}^2 \cdot \text{м}^2} = \frac{\text{кг} \cdot \text{м} \cdot \text{с}^2}{\text{с}^2 \cdot \text{м}^4} = \left[\frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \right].$$

$$\rho = 0,74 \text{ (кг/м}^3\text{)}.$$

Задача 4. Кинетическая энергия теплового движения всех молекул азота, находящихся в баллоне объемом $0,02 \text{ м}^3$, равна $5 \cdot 10^3 \text{ Дж}$, а средняя квадратичная скорость его молекул равна $2 \cdot 10^3 \text{ м/с}$. Найти массу азота в баллоне и давление, под которым находится азот.

Дано:

$$V = 0,02 \text{ м}^3;$$
$$W_k = 5 \cdot 10^3 \text{ Дж};$$
$$V_{\text{ср.кв.}} = 2 \cdot 10^3 \text{ м/с};$$

m - ? p - ?

Решение:

Исходные формулы:

$$\text{Масса газа: } m = Nm_1.$$

Кинетическая энергия поступательного движения всех молекул: $W_k = NW_{k1} \rightarrow N = W_k/W_{k1}$.

Средняя кинетическая энергия одной молекулы

$$W_{k1} = \frac{1}{2} m_1 v_{\text{ср.кв.}}^2.$$

Последовательная подстановка дает расчетную формулу:

$$m = \frac{2W_k}{v_{\text{ср.кв.}}^2},$$

$$[m] = \frac{\frac{\text{Дж}}{\text{м}^2}}{\frac{\text{с}^2}{\text{м}^2}} = \frac{\text{Н} \cdot \text{м} \cdot \text{с}^2}{\text{м}^2} = \frac{\text{кг} \cdot \text{м} \cdot \text{с}^2}{\text{м} \cdot \text{с}^2} = [\text{кг}].$$

$$m = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ (кг)}$$

Для определения давления воспользуемся основным

уравнением МКТ идеального газа и определением концентрации частиц:

$$p = \frac{2}{3} nW_{k1} \cdot n = \frac{N}{V}.$$

Расчетная формула:

$$p = \frac{2W_k}{3V}.$$

$$[p] = \frac{\text{Дж}}{\text{м}} = \frac{\text{Н} \cdot \text{м}}{\text{м}^3} = [\text{Па}].$$

$$p = 1,7 \cdot 10^5 \text{ (Па)}.$$

Задача 5. Чему равна энергия вращательного движения двухатомного газа, находящегося под давлением $2 \cdot 10^5$ Па в сосуде объемом 10 л.

Дано:

$$V = 10 \text{ л} = 10^{-2} \text{ м}^3;$$

$$P = 2 \cdot 10^5 \text{ Па};$$

$W_{\text{вр.}} - ?$

Решение:

Исходные формулы:

$$\text{Полная энергия вращательного движения } W_{\text{вр.}} = NW_{\text{вр.1}}$$

Принцип равнораспределения энергии по степеням

$$\text{свободы } W_{\text{вр.1}} = \frac{i_{\text{вр.}} kT}{2}, \text{ где } i_{\text{вр.}} = 2.$$

Определение концентрации

$$N = nV \rightarrow N = \frac{pV}{kT}.$$

Уравнение состояния идеального газа

$$p = nkT \rightarrow n = \frac{p}{kT}.$$

Расчетная формула

$$W_{\text{вр.}} = \frac{pV}{kT} \cdot \frac{i_{\text{вр.}} kT}{2} = \frac{1}{2} i_{\text{вр.}} pV;$$

$$[W_{\text{вр.}}] = \frac{\text{Н} \cdot \text{м}^3}{\text{м}^2} = \text{Н} \cdot \text{м} = [\text{Дж}].$$

$$W_{\text{вр.}} = 2 \cdot 10^3 \text{ (Дж)}.$$

Задача 6. Вычислить из уравнения Ван-дер-Ваальса давление углекислого газа массы 1,1 кг, заключенного в баллоне емкостью 20 л при температуре 13°C . Сравнить полученный результат с давлением идеального газа при тех же условиях. Для углекислого газа $a = 0,364 \text{ (Па} \cdot \text{м}^6)/\text{моль}^2$ и $b = 4,26 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$.

Дано:

Решение:

$$m = 1,1 \text{ кг};$$

$$T = 286 \text{ К};$$

$$V = 2 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3$$

Из уравнения Ван-дер-Ваальса:

$$p_1 = \frac{m}{M} \cdot \frac{RT}{V - \frac{m\beta}{M}} - \frac{m^2\alpha}{M^2V^2} =$$

$$= m \left(\frac{RT}{MV - m\beta} - \frac{m\alpha}{M^2V^2} \right);$$

$p_1 - ?$, $p_2 - ?$

$$[p_1] = \frac{\text{кг}}{\text{моль}} \cdot \frac{\left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right) \text{К}}{\left(\frac{\text{кг}}{\text{моль}} \right) \text{м}^3} = \frac{\text{Дж}}{\text{м}^3} = \frac{\text{Н} \cdot \text{м}}{\text{м}^3} = \frac{\text{Н}}{\text{м}^2} = [\text{Па}].$$

$$p_1 = 25,6 \cdot 10^5 \text{ (Па)}.$$

Из уравнения Менделеева-Клапейрона:

$$p_2 = \frac{mRT}{MV}.$$

$$p_2 = 29,5 \cdot 10^5 \text{ (Па)}.$$

Задача 7. Количество 2 кмоль некоторого газа занимает объем 4 м³. При расширении газа до объема 4,8 м³ была совершена работа против сил взаимодействия между молекулами 22,667 кДж. Найти постоянную a , входящую в уравнение Ван-дер-Ваальса.

Дано:

$$\nu = 2 \cdot 10^3 \text{ моль};$$

$$V_1 = 4 \text{ м}^3;$$

$$V_2 = 4,8 \text{ м}^3;$$

$$A = 22,667 \cdot 10^3 \text{ Дж}$$

$a - ?$

Решение:

Исходные формулы:

Уменьшение давления, обусловленное взаимодействием молекул:

$$\Delta p = \frac{m^2\alpha}{M^2V^2}.$$

Работа газа против сил взаимодействия молекул:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} \Delta p dV = \frac{m^2\alpha}{M^2} \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^2} = \frac{m^2\alpha}{M^2} \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) =$$

$$= \frac{m^2\alpha(V_2 - V_1)}{M^2V_1V_2}.$$

Отсюда:

$$\alpha = \frac{AV_1V_2}{v^2(V_2 - V_1)}$$

$$[\alpha] = \frac{\text{Дж} \cdot \text{м}^3 \cdot \text{м}^3}{\text{моль}^2 \cdot \text{м}^3} = \frac{\text{Н} \cdot \text{м} \cdot \text{м}^3}{\text{моль}^2} = \frac{\text{Па} \cdot \text{м}^6}{\text{моль}^2}$$

$$\alpha = 0,136 \left(\frac{\text{Па} \cdot \text{м}^6}{\text{моль}^2} \right)$$

Задача 8. Определить изменение внутренней энергии 1 моля газа Ван-дер-Ваальса, если при изменении температуры от T_1 до T_2 объем его изменился соответственно от V_1 до V_2 . Теплоемкость газа c_v и его постоянные a и b заданы.

Дано:

$$v = 1 \text{ моль};$$

$$T_1, T_2, V_1, V_2, c_v, a,$$

$$b;$$

$$V_2 = 4,8 \text{ м}^3;$$

$$A = 22,667 \cdot 10^3 \text{ Дж}$$

Решение:

Внутренняя энергия Ван-дер-Ваальсовского газа:

$$U = \nu c_v T_1 - \frac{v^2 \alpha}{V_1},$$

$$\Delta U = \nu c_v (T_2 - T_1) + \frac{v^2 \alpha (V_2 - V_1)}{V_1 V_2}.$$

ΔU - ?

Задача 9. Найти удельные теплоемкости при постоянном давлении и постоянном объеме смеси, состоящей из 0,024 кг окиси углерода и 0,036 кг углекислого газа. Масса моля окиси углерода $28 \cdot 10^{-3}$ кг/моль, углекислого газа $44 \cdot 10^{-3}$ кг/моль.

Дано:

$$m_1 = 0,024 \text{ кг/моль};$$

$$M_1 = 28 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{кг/моль};$$

$$m_2 = 0,036 \text{ кг};$$

$$M_2 = 44 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{кг/моль}.$$

$c_{\text{уд.р}}?$, $c_{\text{уд.в}}?$

Решение:

Масса смеси газов: $m = m_1 + m_2$.

Определение удельной теплоемкости:

$$c_{\text{уд.}} = \frac{Q}{m \Delta T}; \quad Q = m \Delta T c_{\text{уд.}}$$

Количество теплоты: $c_{\text{уд.}} = \frac{c}{M}$;

Расчетная формула для удельной теплоемкости:

$$c_{\text{уд.}} = \frac{m_1 M_2 c_1 + m_2 M_1 c_2}{M_1 M_2 (m_1 + m_2)}.$$

Молярные теплоемкости при постоянном объеме и при постоянном давлении соответственно равны:

$$C_V = \frac{i}{2} R, c_p = \frac{i+2}{2} R;$$

$$c_{уд.V} = \frac{m_1 M_2 c_{V_1} + m_2 M_1 c_{V_2}}{M_1 M_2 (m_1 + m_2)} =$$

$$= \frac{(m_1 M_2 i_1 + m_2 M_1 i_2) R}{2 M_1 M_2 (m_1 + m_2)};$$

$$c_{уд.p} = \frac{m_1 M_2 c_{p_1} + m_2 M_1 c_{p_2}}{M_1 M_2 (m_1 + m_2)} =$$

$$= \frac{(m_1 M_2 (i_1 + 2) + m_2 M_1 (i_2 + 2)) R}{2 M_1 M_2 (m_1 + m_2)};$$

У молекулы окиси углерода CO $i_1=5$, у молекулы углекислого газа CO₂ $i_2=6$

$$c_{уд.V} = 638 \left(\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \right); c_{уд.p} = 871 \left(\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \right).$$

Задача 10. Азот находится в закрытом сосуде объемом 4 л при температуре 27°C и давлении 303,9 кПа. После нагревания давление в сосуде повысилось до 2532,5 кПа. Определить: 1) температуру азота после нагревания; 2) количество теплоты, сообщенное азоту.

Дано:

$$V = 3 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$$

$$T_1 = 300 \text{ К.}$$

$$p_1 = 303,9 \cdot 10^3 \text{ Па}$$

$$p_2 = 2532,5 \cdot 10^3 \text{ Па}$$

$$T_2 - ? \quad Q - ?$$

Решение:

Так как сосуд закрытый, то объем газа постоянный,

$$\text{тогда } \frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2}; T_2 = \frac{p_2 T_1}{p_1}; T_2 = 2500 \text{ К.}$$

Первое начало для изохорного процесса:

$$Q = \Delta U = \frac{m}{M} \cdot \frac{i}{2} R (T_2 - T_1).$$

$$\text{Из уравнения состояния идеального газа: } \frac{m}{M} = \frac{p_1 V}{RT_1}.$$

Расчетная формула:

$$Q = \frac{p_1 V}{RT_1} \cdot \frac{i}{2} R \left(\frac{p_2 T_1}{p_1} - T_1 \right) = \frac{i}{2} V (p_2 - p_1);$$

$$[Q] = \text{м}^3 \cdot \text{Па} = \text{м}^3 \cdot \frac{\text{Н}}{\text{м}^2} = \text{м} \cdot \text{Н} = [\text{Дж}].$$

Для молекулы азота N₂ $i=5$. $Q = 1,65 \cdot 10^4 \text{ (Дж)}$

Задача 11. 10г кислорода находятся под давлением $3 \cdot 10^5$ Па при температуре 10°C . После нагревания при постоянном давлении газ занял объем 10 л. Найти: 1) количество теплоты, полученное газом; 2) изменение внутренней энергии газа; 3) работу, совершенную газом при расширении.

Дано:

$$m = 0,01 \text{ кг};$$

$$p = 3 \cdot 10^5 \text{ Па};$$

$$T_1 = 283 \text{ К};$$

$$V_2 = 0,01 \text{ м}^3.$$

Q =?, ΔU =?, A =?

Решение:

Из определения молярной теплоемкости процессе:

$$Q = \frac{m}{M} c_p (T_2 - T_1).$$

Молярная теплоемкость при постоянном давлении:

$$c_p = \frac{i + 2}{2} R;$$

для молекулы кислорода $i = 5$.

Из уравнения состояния идеального газа: $T_2 = \frac{MV_2 p}{mR}$.

$$Q = \frac{m}{M} \cdot \frac{i + 2}{2} R \left(\frac{MV_2 p}{mR} - T_1 \right);$$

Тогда

$$[Q] = \frac{\left(\frac{\text{кг}}{\text{моль}} \right) \cdot \text{Па} \cdot \text{м}^3}{\frac{\text{кг}}{\text{моль}}} = \frac{\text{Н}}{\text{м}^2} \text{м}^3 = [\text{Дж}].$$

$$Q = 7,9 \cdot 10^3 \text{ (Дж)}$$

Изменение внутренней энергии идеального газа:

$$\Delta U = \frac{m}{M} \frac{i}{2} R (T_2 - T_1).$$

$$\Delta U = 5,6 \cdot 10^3 \text{ (Дж)}$$

Из первого начала термодинамики:

$$A = Q - \Delta U \quad A = 2,3 \cdot 10^3 \text{ (Дж)}.$$

Задача 12. 28 г азота, находящегося при температуре 40°C и давлении 110 кПа, сжимается до объема в 13 л. Найти температуру и давление азота после сжатия, если: 1) азот сжимается изотермически; 2) азот сжимается адиабатически. Найти работу сжатия в каждом из этих случаев.

Дано:

$$m = 0,028 \text{ кг};$$

$$p_1 = 110 \cdot 10^3 \text{ Па};$$

$$T_1 = 283 \text{ К};$$

$$V_2 = 0,01 \text{ м}^3.$$

Решение:

Из объединенного газового закона: $p_2 = \frac{p_1 V_1}{V_2}$.

По уравнению состояния идеального газа:

T_2 -? p_2 -? A -?

$$V_1 = \frac{mRT_1}{p_1 M} \quad p_2 = \frac{mRT_1}{MV_2};$$

$$[p_2] = \frac{\text{кг} \cdot \text{Дж} / (\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot \text{К}}{(\text{кг} \cdot \text{моль}) \cdot \text{м}^3} = \frac{\text{Н} \cdot \text{м}}{\text{м}^3} = \frac{\text{Н}}{\text{м}^2} = [\text{Па}]$$

$$p_2 = 2 \cdot 10^5 (\text{Па})$$

Работа газа при изотермическом процессе:

$$A = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1};$$

$$[A] = \frac{\text{кг} \cdot \text{Дж} / (\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot \text{К}}{\text{кг} / \text{моль}} = \text{Дж}.$$

$$A = -1,8 \cdot 10^3 (\text{Дж}).$$

Молярная масса азота $M = 28 \cdot 10^{-3} \text{кг/моль}$. Число степеней свободы молекулы азота $i = 5$.

При адиабатическом сжатии:

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

$$p_2 = p_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma};$$

$$A = \frac{m}{M} \frac{i}{2} R (T_1 - T_2);$$

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{i+2}{i}.$$

Тогда:

$$T_2 = T_1 \left(\frac{mRT_1}{Mp_1V_2} \right)^{\frac{2}{i}}, T_2 = 413 \text{К}.$$

$$p_2 = p_1 \left(\frac{mRT_1}{Mp_1V_2} \right)^{\frac{i+2}{i}}, p_2 = 2,6 \cdot 10^5 (\text{Па}).$$

$$A = -2,1 \cdot 10^3 (\text{Дж}).$$

Задача 13. Температура нагревателя 227°C . Тепловая машина работает по обратимому циклу Карно. Определить КПД цикла и температуру холодильника, если за счет каждого килоджоуля теплоты, полученной от нагревателя, машина совершает работу 350 Дж.

Дано:

Решение:

$T_1 = 500\text{K};$
 $Q_1 = 10^3\text{Дж};$
 $A = 350\text{Дж}.$

$\eta - ?$ $T_2 - ?$

Определение КПД: $\eta = \frac{A}{Q_1};$

Из формулы КПД обратимого цикла Карно:

$$T_2 = T_1(1 - \eta) = \frac{T_1(Q_1 - A)}{Q_1};$$

$$T_2 = 325\text{K}.$$

Задача 14. Идеальная тепловая машина работает по циклу Карно и совершает за один цикл работу $7,35 \cdot 10^4$ Дж. Температура нагревателя 100°C , температура холодильника 0°C . Найти: КПД машины; количество теплоты, получаемого машиной за один цикл от нагревателя; количество тепла, отдаваемого за один цикл холодильнику.

Дано:

$$A = 7,35 \cdot 10^4 \text{ Дж};$$

$$T_1 = 373 \text{ К};$$

$$T_2 = 273 \text{ К}.$$

$\eta - ?$ $Q_1 - ?$ $Q_2 - ?$

Решение:

Определение КПД идеальной тепловой машины

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}; \quad \eta = 27\%.$$

Определение КПД тепловой машины:

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

$$Q_1 = \frac{AT_1}{T_1 - T_2}; \quad Q_2 = \frac{AT_2}{T_1 - T_2}$$

$$Q_1 = 2,74 \cdot 10^5 \text{ (Дж)};$$

$$Q_2 = 1,94 \cdot 10^5 \text{ (Дж)}.$$

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}.$$

Задача 15. 10 г кислорода медленно нагреваются от 50°C до 150°C . Найти изменение энтропии, если нагревание происходит: 1) изохорически; 2) изобарически.

Дано:

$$m = 0,01 \text{ кг};$$

$$T_1 = 323 \text{ К};$$

$$T_2 = 423 \text{ К}.$$

$\Delta S_1 - ?$, $\Delta S_2 - ?$

Решение:

Медленно протекающие процессы можно считать

обратимыми, поэтому $\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T}.$

Молярные теплоемкости при $p = const$ и $V = const$

$$dQ_p = \frac{m}{M} c_p dT, \text{ где:}$$

$$c_p = \frac{i+2}{2} R;$$

$$dQ_v = \frac{m}{M} c_v dT;$$

$$c_v = \frac{i}{2} R.$$

Число степеней свободы (i) у молекулы кислорода O_2 равно 5. Тогда

$$\begin{aligned} \Delta S_v &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{m}{M} \frac{i}{2} R \frac{dT}{T} = \frac{m}{M} \frac{i}{2} \int_{T_1}^{T_2} R \frac{dT}{T} = \\ &= \frac{miR}{2M} \ln \frac{T_2}{T_1}; \quad \Delta S_v = 1,76 \text{ (Дж / К)}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_p &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{m}{M} \frac{i+2}{2} R \frac{dT}{T} = \frac{m}{M} \frac{i+2}{2} \int_{T_1}^{T_2} R \frac{dT}{T} = \\ &= \frac{m(i+2)R}{2M} \ln \frac{T_2}{T_1}; \quad \Delta S_p = 2,46 \text{ (Дж / К)}. \end{aligned}$$

$$[\Delta S] = \frac{\text{кг} \cdot \text{Дж} / (\text{моль} \cdot \text{К})}{\text{кг} / \text{моль}} = \left[\frac{\text{Дж}}{\text{К}} \right].$$

Задача 16. Струя водяного пара, направленная при температуре 100°C на глыбу льда массой 5 кг, температура которого 0°C , растопила ее и нагрела получившуюся воду до температуры 50°C . Найти изменение энтропии системы при указанных процессах, если было израсходовано 1,1 кг водяного пара.

Дано:

Решение:

$$T_1 = 373 \text{ К};$$

$$m_2 = 5 \text{ кг};$$

$$T_2 = 273 \text{ К};$$

$$\Theta = 323 \text{ К};$$

$$m_1 = 1,1 \text{ кг}.$$

ΔS - ?

Изменение энтропии системы равно алгебраической сумме изменений энтропии для отдельных тел и процессов:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4,$$

где ΔS_1 – изменение энтропии льда при его таянии;

ΔS_2 - изменение энтропии воды, получившийся из льда, при ее нагревании от T_2 до Θ ;

ΔS_3 - изменение энтропии пара при превращении его в воду;

ΔS_4 - изменение энтропии воды, получившейся из пара, при ее охлаждении от T_1 до Θ .

- Считая каждый из перечисленных процессов обратимым, можно

$$\text{применить к ним формулу } \Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T}.$$

Количество теплоты dQ , которое поглощается или выделяется при

каждом из указанных выше процессов, найдем, используя соотношения:

- при таянии льда ($T_2 = \text{const}$) $dQ_1 = \lambda dm_2$;
- при нагревании воды, получившейся из льда $dQ_2 = cm_2 dT$;
- при превращении пара в воду ($T_1 = \text{const}$): $dQ_3 = -rdm_1$;
- при охлаждении воды, получившейся из пара $dQ_4 = cm_1 dT$.

Тогда

$$\begin{aligned}\Delta S &= \int_0^{m_2} \frac{\lambda}{T_2} dm_2 + \int_{T_2}^0 \frac{cm_2 dT}{T} + \int_0^{m_1} \frac{-rdm_1}{T_1} + \int_{T_1}^0 \frac{cm_1 dT}{T} = \\ &= \frac{\lambda m_2}{T_2} + cm_2 \ln \frac{\Theta}{T_2} - cm_1 \ln \frac{T_1}{\Theta}.\end{aligned}$$

Удельная теплота плавления льда $\lambda = 3,33 \cdot 10^5$ Дж/кг, удельная теплоемкость воды $c = 4,19 \cdot 10^3$ Дж/(кг·К), удельная теплота парообразования воды $r = 22,5 \cdot 10^5$ Дж/кг.

$$\Delta S = 2309 \text{ (Дж/К)}.$$