

Министерство образования и науки Российской Федерации

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Тамбовский государственный технический университет»

ФИЗИКА

НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

Конспект лекций

Тамбов
2006

УДК 535. 338 (0765)

ББК В 36 я 73-5
Б261

Рецензенты:

Доктор педагогических наук, профессор,
заведующий кафедрой “Теоретическая механика” ТГТУ

Н.Я.Молотков;

К. т. н., профессор кафедры “Гидравлика и теплотехника” ТГТУ

В. И. Ляшков

Автор-составитель

В.И.Барсуков

Б261 Физика. Начала термодинамики. Реальные газы: конспект лекций /
авт.-сост. В.И.Барсуков. Тамбов : ООО <<Профи-Сервис>> 2006.
72 с.

Предлагаемое учебное издание представляет собой конспект лекций по разделу “Молекулярная физика и термодинамика” курса общей физики, читаемого в соответствии с Государственным стандартом для высших технических учебных заведений.

Оно предназначено для студентов первого - второго курсов всех специальностей инженерного профиля дневного и заочного отделений.

УДК 535. 338 (0765)
ББК В 36я 73-5

Тамбовский государственный
технический университет (ТГТУ),
2006

ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Очередная задача курса – изучение закономерностей тепловых процессов.

Эти процессы будут рассматриваться как с макроскопической, феноменологической точки зрения – не вникая в их молекулярный механизм, так и с микроскопической, статистической точки зрения – учитывая этот механизм.

1 РАБОТА И ТЕПЛОПЕРЕДАЧА

1. Обмен энергией между термодинамической системой и окружающими ее телами может протекать в двух эквивалентных формах: макроскопической - в форме работы и микроскопической – в форме теплопередачи (теплообмена).

2. Работа в термодинамике – процесс обмена энергией между рассматриваемой системой и окружающими ее телами, сопровождающийся изменением внешних параметров состояния системы. Это процесс, при котором энергия системы изменяется за счет энергии упорядоченного движения других тел. Внешние параметры (объем системы, площадь внешней поверхности системы, намагниченность системы и др.) изменяются, если изменяются положения окружающих систему тел. Следовательно, необходимым условием совершения работы является перемещение взаимодействующих с системой тел или их макроскопических частей.

3. Особый интерес представляет работа, совершаемая системой при изменении объема. Так, при расширении система совершает работу против сил внешнего давления. Если внешнее давление p_e распределено вдоль границы системы равномерно, то совершаемая системой элементарная работа расширения равна

$$\delta A = p_e dV, \quad (1.1)$$

где p_e - внешнее давление, dV - приращение объема системы.

4. Формулу (1.1) нетрудно обосновать. Представим расширение газа, заключенного в цилиндр с поршнем (поршень движется в цилиндре без трения) – рис.1.

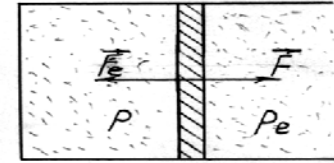


Рис.1

Чтобы совершить работу против силы внешнего давления \vec{F}_e , газ должен действовать на поршень с силой \vec{F} , равной \vec{F}_e по величине и противоположной ей по направлению:

$$\vec{F} = -\vec{F}_e$$

В этом случае при перемещении поршня на $d\vec{l}$ сила \vec{F} совершает работу: $\delta A = \vec{F} d\vec{l} = F dl$. Выразим F через внешнее давление. Учтем, что модули \vec{F} и \vec{F}_e равны:

$$F = F_e$$

Но \vec{F}_e равно произведению внешнего давления p_e на площадь поршня S :

$$F_e = p_e S$$

Следовательно,

$$F = F_e = p_e S$$

$$\delta A = p_e S dl,$$

где $S dl = dV$ - приращение объёма газа. Получили то, что требовалось:

$$\delta A = p_e dV.$$

5. При изменении объёма системы от V_1 до V_2 совершаемая системой работа равна

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p_e dV. \tag{1.2}$$

Формулы (1.1), (1.2) справедливы для любых тел – твёрдых, жидких газообразных.

6. При равновесном расширении системы внешнее давление в любой момент времени практически равно давлению системы p :

$$p_e = p,$$

при неравновесном – меньше давления системы:

$$p_e < p.$$

Следовательно, работа, совершаемая системой при неравновесном расширении от V_1 до V_2 , всегда меньше работы, совершаемой при таком же равновесном расширении:

$$A_{12, \text{неравн}} < A_{12, \text{равн}}$$

Максимальную работу система совершает при *равновесном расширении*:

$$\delta A_{\text{равн}} = p_e dV = p dV. \quad (1.3)$$

На этот результат обратим особое внимание: только при равновесном процессе работа системы может быть выражена через давление самой системы. В дальнейшем при вычислении работы мы всюду будем писать вместо внешнего давления p_e давление системы p , полагая, что расширение (или сжатие) системы происходит равновесно.

7. Крайним случаем неравновесного расширения является расширение системы в пустоту. В этом случае $p_e = 0$ и, следовательно, никакой работы система не совершает (нет того тела, которому система отдала бы свою энергию).

Таким образом, при одном и том же изменении объема система может совершать в зависимости от внешних условий работу, величина

которой может лежать в пределах от 0 до $\int_{V_1}^{V_2} p dV$, т. е:

$$0 \leq A_{12} \leq \int_{V_1}^{V_2} p dV. \quad (1.4)$$

8. Приращение объема системы может быть как положительным, так и отрицательным. Если $dV > 0$, то $\delta A > 0$: система совершает работу над внешними телами – *отдает* им часть своей энергии. Если $dV < 0$, то $\delta A < 0$ - внешние тела совершают над системой работу – система *получает* энергию извне.

9. Равновесное состояние системы на p, V - диаграмме изображается точкой, равновесный переход из одного состояния в другое – линией (рис.2).

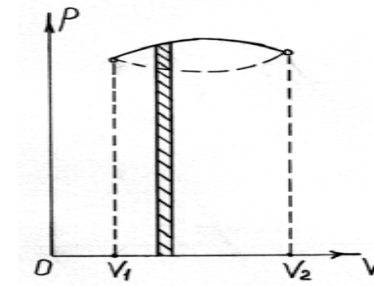


Рис.2

Элементарная работа системы численно равна площади узкой заштрихованной полоски, полная работа – площади криволинейной трапеции под кривой процесса (рис.2).

Неравновесное состояние и неравновесное изменение объема, строго говоря, нельзя изображать графически, так как параметр p теряет при этом определенность. Принято, однако, для сравнения хода равновесного и неравновесного процессов условно изображать ход неравновесного процесса пунктирной линией (рис.2).

10. Численное значение работы зависит от пути перехода системы из одного состояния в другое. Так, если система переходит из состояния 1 в состояние 2 один раз по пути a , а другой - по пути b (рис.3), то

$$A_{1a2} \neq A_{1b2}$$

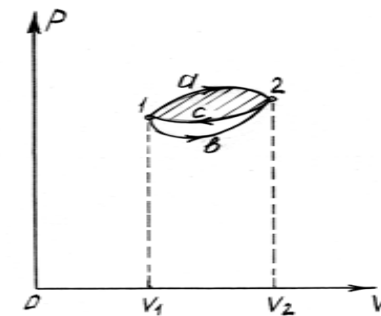


Рис.3

11. Процесс, при котором система, пройдя некоторую последовательность состояний, снова возвращается в исходное состояние, называется *круговым процессом* (или циклом).

Работа, совершаемая системой на круговом процессе, отлична от нуля:

$$A_0 \neq 0$$

Последнее означает, что силы давления – неконсервативные силы.

Графически работа на круговом процессе изображается площадью, заключенной внутри кривой процесса (заштрихованная область на рис.3). Работа за цикл положительна (система отдает энергию внешним телам), если цикл обходится по часовой стрелке, и отрицательна (система получает энергию извне), если цикл проходит против часовой стрелки. Это нетрудно понять. Действительно, работа, совершаемая системой за цикл $1a2c1$, равна сумме работ, совершаемых на участках $1a2$ и $2c1$:

$$A_0 = A_{1a2} + A_{2c1}$$

Работа на участке $1a2$ положительна (система расширяется) и по абсолютной величине равна площади криволинейной трапеции V_1aV_2 . Работа на участке $2c1$ отрицательна (объем системы уменьшается и по абсолютной величине равна площади криволинейной трапеции V_1cV_2 , которая меньше площади V_1aV_2 . Следовательно,

$$A_0 = A_{1a2} + A_{2c1} > 0.$$

12. *Теплопередача* (теплообмен) - процесс обмена энергией между системой и окружающими ее телами, не сопровождающийся изменением внешних параметров состояния системы. Это процесс передачи энергии неупорядоченного движения от одних тел к другим.

Теплопередача осуществляется либо путем непосредственного взаимодействия частиц системы с частицами среды при их случайных столкновениях (теплопроводность, конвекция), либо путем обмена электромагнитным излучением (лучеиспускание). Например, при соприкосновении «холодного» и «горячего» газов молекулы нагретого газа при случайных столкновениях с молекулами холодного передают последним энергию. Вода в море в дневное время прогревается (получает энергию) за счет излучения, посылаемого солнцем.

Энергия, полученная или отданная системой в процессе теплопередачи, называется *количеством тепла* ($\delta Q, Q$).

Количество тепла, так же как и работа, - функция процесса. Поэтому говорить о «запасе тепла» или о «запасе работы» в системе бессмысленно.

13. В зависимости от того, в какой форме система обменивается энергией с внешними телами, она может быть замкнутой, адиабатически замкнутой и замкнутой в механическом отношении.

Замкнутая система – отсутствует теплообмен, не совершается работа (полная энергетическая изоляция).

Адиабатически замкнутая (теплоизолированная) система – отсутствует теплообмен, но совершается работа.

Система, замкнутая в механическом отношении – не совершается работа, но имеет место теплообмен.

2 ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

1. Первое начало термодинамики – частная формулировка закона сохранения и превращения энергии применительно к тепловым процессам.

Опыт показывает, что если система совершает некоторый круговой процесс, то какой бы ни была она по своей природе, и каким бы ни был круговой процесс, совершаемая системой работа в точности равна количеству сообщенного ей тепла.

2. Первое начало термодинамики утверждает, что *отношение работы, совершенной системой, к количеству тепла, полученному ею на круговом процессе, одинаково для всех систем и для всех круговых процессов:*

$$\left(\frac{A}{Q}\right)_0 = const \quad (2.1)$$

Кружок 0 означает, что речь идет об A и Q на круговом процессе.

Соотношение (2.1) является выражением принципа эквивалентности тепла и работы установленного опытным путем Д.П. Джоулем (Англия) и Ю. Р. Майером (Германия). Величина константы в формуле (2.1) зависит от выбора единиц измерения A и Q . Если эти единицы одинаковы, то

$$\left(\frac{A}{Q}\right)_0 = 1 \quad \text{или} \quad (A - Q)_0 = 0. \quad (2.2)$$

Соотношение (2.2) означает, что на круговом процессе система не может совершать работу без подвода энергии извне или совершать работу большую, чем подводимая извне энергия. Это еще одна из формулировок первого начала термодинамики для кругового процесса.

3. Сформулируем первое начало для некругового процесса. Для этого сначала рассмотрим два произвольных круговых процесса:

0_{ac} и 0_{bc} (рис.4).

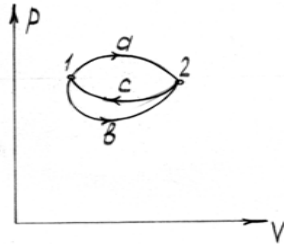


Рис.4

Обозначим количество тепла, полученное системой на участках a, b, c , через $Q_{1a2}, Q_{1b2}, Q_{2c1}$, а работу системы на этих же участках – через $A_{1a2}, A_{1b2}, A_{2c1}$.

Как следует из (2.2), для каждого из рассматриваемых круговых процессов $Q_0 = A_0$, т.е.

$$Q_{1a2} + Q_{2c1} = A_{1a2} + A_{2c1} \quad \text{для процесса } 0ac$$

$$Q_{1b2} + Q_{2c1} = A_{1b2} + A_{2c1} \quad \text{для процесса } 0bc$$

Исключим из рассмотрения ветвь c , для чего из первого уравнения вычтем второе:

$$Q_{1a2} - Q_{1b2} = A_{1a2} - A_{1b2}$$

откуда

$$Q_{1a2} - A_{1a2} = Q_{1b2} - A_{1b2} = const. \quad (2.3)$$

Таким образом, разность $(Q_{12} - A_{12})$ не зависит от того, по какому пути система переходит из состояния 1 в состояние 2; она зависит только от начального и конечного состояний. Следовательно, величина $(Q_{12} - A_{12})$ есть мера изменения некоторой физической величи-

ны, являющейся функцией состояния системы. Эта величина называется внутренней энергией.

Физическая величина, изменения которой при переходе системы из состояния 1 в состояние 2 измеряется разностью $(Q_{12} - A_{12})$, где Q_{12} - количество тепла полученной системой, а A_{12} - работа, совершенная системой в процессе этого перехода, называется внутренней энергией системы:

$$\begin{aligned} Q_{12} - A_{12} &= U_2 - U_1 && \text{или} \\ Q_{12} - A_{12} &= \Delta U && (2.4) \end{aligned}$$

4. Во внутреннюю энергию входят все виды энергии, которой обладает система, за исключением ее кинетической энергии как целого и потенциальной энергии, обусловленной действием внешних силовых полей.

5. Внутренняя энергия – однозначная, конечная, непрерывная (в рамках классической термодинамики), дифференцируемая функция состояния системы.

Численное значение внутренней энергии может быть определено только с точностью до произвольной постоянной U_0 , где U_0 - энергия, приписываемая системе в некотором исходном состоянии. Эта неоднозначность, однако, несущественна, так как при анализе термодинамических процессов приходится иметь дело не с самой энергией, а с ее изменениями, которые от U_0 не зависят. Поэтому U_0 можно положить равной нулю, а под внутренней энергией понимать только те ее составляющие, которые в рассматриваемых процессах изменяются (именно так и будем определять внутреннюю энергию в каждом конкретном случае).

6. Из (2.4) следует:

$$Q_{12} = \Delta U + A_{12} \quad (2.5)$$

Для бесконечно малого изменения состояния:

$$\delta Q = dU + \delta A \quad (2.6)$$

Формулы (2.5) и (2.6) – интегральное и дифференциальное выражения первого начала термодинамики для некругового процесса:

Количество тепла, подведенное к системе, затрачивается на изменение внутренней энергии системы и на совершение системой работы над внешними телами.

В общем случае система может совершать работу не только против сил внешнего давления. Поэтому в (2.5) и (2.6) под A_{12} и δA следует понимать полную работу, совершаемую системой против всех действующих на нее сил:

$$\delta A = \sum_i \delta A_i$$

$$A_{12} = \sum_i (A_{12})_i$$

Следовательно, общее выражение первого начала термодинамики тако-

во:
$$Q_{12} = \Delta U + \sum_i (A_{12})_i \quad (2.7)$$

$$\delta Q = dU + \sum_i \delta A_i \quad (2.8)$$

Если на систему действуют только силы давления, а изменения ее состояния происходят равновесно, первое начало термодинамики можно записать в виде

$$\delta Q = dU + p dV \quad (2.9)$$

где p - давление системы.

3 СТЕПЕНИ СВОБОДЫ СИСТЕМЫ. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ ХАОТИЧЕСКОГО ДВИЖЕНИЯ ПО СТЕПЕНЯМ СВОБОДЫ МОЛЕКУЛ

1. *Числом степеней свободы* материального объекта называется число независимых координат, которые необходимо задать, чтобы однозначно определить положение этого объекта относительно рассматриваемой системы отчета.

2. Положение материальной точки в пространстве определяется тремя координатами X, Y, Z (рис.5). Следовательно, материальная точка обладает тремя степенями свободы

3. Абсолютно твердое тело имеет шесть степеней свободы: координаты X, Y, Z определяют положение центра масс, углы θ, φ, ψ - ориентацию двух взаимно перпендикулярных жестко связанных с телом осей 00 и $0'0'$ (рис.6)

Изменению координат X, Y, Z соответствует поступательное

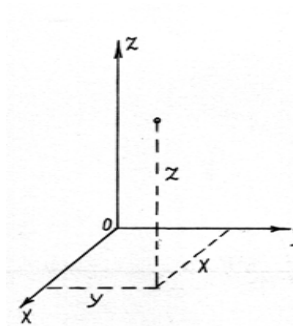


Рис.5

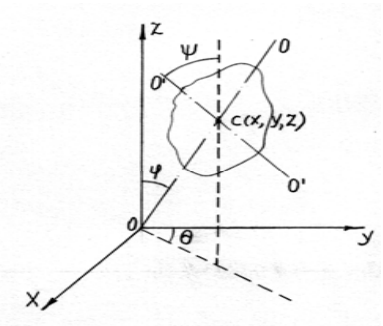


Рис.6

движение абсолютно твердого тела, изменению углов θ, φ, ψ - вращательное движение; X, Y, Z - поступательные, θ, φ, ψ - вращательные степени свободы абсолютно твердого тела.

4. Система из N материальных точек, между которыми нет жестких связей, имеет $3N$ степеней свободы.

5. Две материальные точки, находящиеся на неизменном расстоянии друг от друга (модель двухатомной молекулы с жесткой связью между атомами), имеют пять степеней свободы - три поступательные и две вращательные. Вращательные степени свободы соответствуют вращениям вокруг двух осей, перпендикулярных друг к другу и к оси системы (рис.7).

Нелинейные трех- и многоатомные молекулы с жесткой связью имеют, как и абсолютно твердое тело, шесть степеней свободы.

6. Две нежестко связанные материальные точки (модель двухатомной молекулы с упругой связью между атомами) имеют шесть степеней свободы: координаты X, Y, Z определяют положение центра инерции, углы θ, φ - положение оси системы и ℓ - расстояние между точками (рис.8).

Изменениям ℓ соответствуют колебания материальных точек, поэтому координату ℓ называют колебательной степенью свободы. Таким образом, двухатомная нежесткая молекула имеет одну колебательную, две вращательные и три поступательные степени свободы.

Нежесткая нелинейная трехатомная молекула имеет три колебательные степени свободы. Каким бы числом степеней свободы не обладала молекула, три из них - поступательные степени.

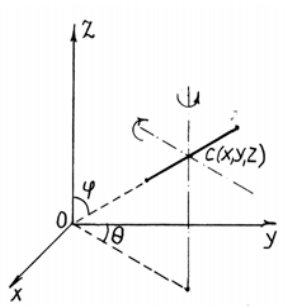


Рис.7

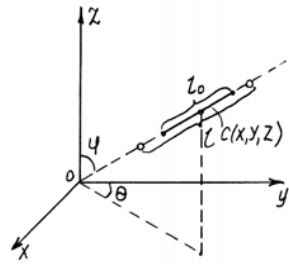


Рис.8

7. В классической статистике доказывается теорема, согласно которой на каждую поступательную и вращательную степень свободы приходится средняя энергия теплового движения $\frac{kT}{2}$, а на каждую ко-

лебательную степень свободы – энергия kT (теорема получила неудачное название теоремы о равномерном распределении энергии по степеням свободы, хотя в самой формулировке ее подчеркивается различие между колебательными и другими степенями свободы).

ЗАМЕЧАНИЯ. 1. Колебательное движение связано с наличием не только кинетической, но потенциальной энергии, при чем для малых (гармонических) колебаний среднее значение потенциальной энергии равно среднему значению кинетической. Поэтому на каждую колебательную степень свободы приходится средняя энергия

$$\bar{E}_{\text{кол}} = \frac{kT}{2} + \frac{kT}{2} = kT .$$

2. Теорема о равномерном распределении энергии по степеням свободы остается справедливой, пока кинетическая энергия частиц является квадратичной функцией скорости (нерелятивистское приближение), а потенциальная – квадратичной функцией координат (малые, гармонические колебания).

Средняя энергия хаотического теплового движения одной молекулы равна

$$\bar{E} = \frac{i}{2} kT \quad (3.1)$$

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

4 ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Молекулы идеального газа не взаимодействуют друг с другом на расстоянии. Изменение состояния идеального газа сопровождается изменением только энергии хаотического движения его молекул. Вследствие этого под внутренней энергией идеального газа понимают энергию хаотического поступательного, вращательного и колебательного движения его молекул.

Внутренняя энергия одного моля идеального газа U_0 равна произведению средней энергии одной молекулы \bar{E} на число Авогадро N_0

$$U_0 = \bar{E}N_0 = \frac{i}{2}kTN_0 = \frac{i}{2}RT \quad (4.1)$$

Внутренняя энергия произвольной массы идеального газа равна

$$U = \frac{m}{M}U_0 = \frac{m}{M}\frac{i}{2}RT \quad (4.2)$$

где m - масса газа, M - масса одного моля газа

Существенно отметить, что внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры и вовсе не зависит от объема.

5 ТЕПЛОЕМКОСТЬ

1. *Теплоемкость* – скалярная физическая величина, характеризующая связь между количеством сообщенного системе тепла и изменением ее температуры.

Различают полную, молярную и удельную теплоемкости.

2. *Полная теплоемкость* $C_{полн}$ численно равна количеству тепла, которое необходимо сообщить системе, чтобы повысить ее температуру на 1 градус вблизи рассматриваемой температуры:

$$C_{полн} = \frac{\delta Q}{dT} \quad (5.1)$$

3. *Молярная теплоемкость* (C) численно равна количеству тепла, которое необходимо сообщить одному молу вещества, чтобы повысить его температуру на 1 градус вблизи рассматриваемой температуры

$$(C) = \frac{\delta Q}{\frac{m}{M} dT} \quad (5.2)$$

4. *Удельная теплоемкость* c численно равна количеству тепла, которое необходимо сообщить единице массы вещества, чтобы повысить его температуру на 1 градус вблизи рассматриваемой температуры:

$$c = \frac{\delta Q}{m dT} \quad (5.3)$$

Из сопоставления формул (5.2), (5.3) следует:

$$(C) = cM \quad (5.4)$$

5. Теплоемкость зависит от характера процесса, при котором система получает тепло. В связи с этим различают теплоемкость при постоянном объеме C_v , давлении C_p , температуре C_t , намагниченности C_j , теплоемкость при постоянном внешнем магнитном поле C_B и т.д.

ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Опыт показывает, что все термодинамические процессы подчиняются первому началу термодинамики. Однако одного этого закона недостаточно для исчерпывающего описания *самопроизвольных процессов*, потому что такие процессы обнаруживают вполне определенную направленность.

Второе начало термодинамики отвечает на вопрос, как, в каком направлении развиваются самопроизвольные процессы в замкнутых термодинамических системах.

6 ОБРАТИМЫЕ И НЕОБРАТИМЫЕ ПРОЦЕССЫ

1. Процесс называется *обратимым*, если по его завершении система может вернуться в исходное состояние через ту же последовательность промежуточных состояний, что и в прямом процессе, при чем после этого в окружающих систему телах не остается каких бы то

ни было изменений (не изменяются взаимные расположения окружающих систему тел, их внутреннее состояние, температура и т.д.).

Обратимых процессов, строго говоря, в природе не существует. Такие процессы можно представить лишь мысленно. Например, обратимы *равновесные* изопроцессы – изотермический, изобарический, изохорический.

Равновесность – важнейший признак обратимого процесса. Обратимый процесс протекает с бесконечно малой скоростью, при обратимом процессе совершается максимальная работа. Еще одно важное свойство обратимого процесса: если в прямом процессе на каком-то элементарном участке система получила тепло δQ и совершила работу δA , то при обратном ходе на этом же участке система отдаст тепло $|\delta Q'| = |\delta Q|$ и над ней будет совершена работа $\delta A' = \delta A$. По возвращении системы в первоначальное состояние в окружающих телах не остается никаких изменений.

2. Процесс называется *необратимым*, если по его завершении систему нельзя вернуть в исходное состояние так, чтобы в окружающих телах не осталось каких-либо изменений.

Необратимый процесс – это процесс, обратный которому самопроизвольно идти не может.

Необратимые процессы – процессы *неравновесные*, они протекают с конечной скоростью и только в одном направлении. В каком? В таком, что каждое последующее состояние системы оказывается ближе к состоянию термодинамического равновесия, чем предыдущие. В этом направлении необратимые процессы развиваются самопроизвольно, в обратном направлении они могут протекать только в сопровождении процессов, оставляющих в окружающих систему телах изменения.

3. Опыт показывает, что все без исключения самопроизвольные процессы необратимы. Необратимы смешения жидкостей, радиоактивный распад, электрический разряд, излучение света, распространение звука, диффузия, передача тепла от нагретых тел к холодным, расширение газов в пустоту, превращение механической энергии во внутреннюю и т.д. и т.п.

Проанализируем один из примеров необратимого процесса. Пусть имеется сосуд с перегородкой. С одной стороны перегородки – газ, с другой – пустота. Если перегородку убрать, то газ расширится и заполнит весь сосуд. Может ли газ самопроизвольно вернуться в исходное состояние, т.е. сжаться? Опыт показывает, что нет. Вернуть в

первоначальное состояние газ могут внешние тела, сжимая его и совершая над ним работу. При этом в телах произойдут изменения, связанные с уменьшением их механической энергии. При сжатии газ нагреется. Чтобы температура газа стала прежней, придется отвести от него некоторое количество тепла, вследствие чего изменится внутренняя энергия окружающих тел. Таким образом, когда расширившийся в пустоту газ снова вернется в первоначальное состояние, в окружающих его телах произойдут изменения – часть механической энергии этих тел превратится в тепло. Следовательно, расширение газа в пустоту необратимо.

Еще пример. Пусть жидкость, налитая в сосуд, приведена во вращательное движение, после чего предоставлена самой себе. Опыт показывает, что через некоторое время механическое движение жидкости исчезнет, превратившись в тепловое движение ее молекул (температура жидкости слегка повысится). Обратное самопроизвольное превращение невозможно: жидкость никогда сама по себе не придет во вращение. Следовательно, процесс превращения механической энергии во внутреннюю необратим.

7 МИКРО- И МАКРОСОСТОЯНИЕ СИСТЕМЫ.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ВЕРОЯТНОСТЬ. СТАТИСТИЧЕСКОЕ ТОЛКОВАНИЕ НЕОБРАТИМОСТИ

1. Выше было рассмотрено понятие необратимого процесса с макроскопической (феноменологической) точки зрения. Рассмотрим теперь это понятие с микроскопической (статистической) точки зрения.

То, что все необратимые процессы имеют одностороннее направление, означает, одни состояния системы более вероятны, другие – менее. Система, предоставленная самой себе, стремится перейти в наиболее вероятные состояния. Для характеристики различных состояний вводится величина, называемая *термодинамической вероятностью*. Рассмотрим это понятие на примере распределения частиц газа по объему.

Мысленно, разделим объем V , занимаемый газом на m одинаковых ячеек (в общем случае число и размеры отдельных ячеек могут быть какими угодно). Все N частиц пронумеруем (классические частицы различимы). Вследствие теплового движения частицы газа будут переходить из ячейки в ячейку.

Состояние, определяемое тем, сколько частиц находится в каждой из ячеек и какие именно частицы, называется микросостоянием или микрораспределением этих частиц.

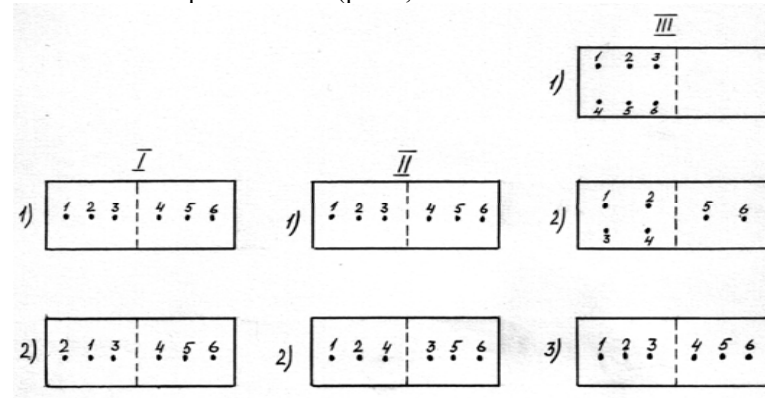
Подчеркнем: при определении микросостояния системы необходимо учитывать нумерацию частиц.

2. С макроскопической точки зрения состояние газа определяется только тем, сколько частиц находится в каждой из ячеек, а какие именно - не имеет значения (манометру, измеряющему давление «безразлично» какие именно молекулы бомбардируют его мембрану, важно – сколько их).

Состояние, определяемое только тем, сколько частиц находится в каждой из ячеек (без учета их нумерации), называется макросостоянием или макрораспределением.

На рис.9 изображены некоторые из возможных микро- и макросостояний для случая двух ячеек ($m = 2$) и шести частиц ($N = 6$).

Из определения микро- и макросостояний следует, что если поменяются местами две частицы, находящиеся в одной и той же ячейке, то ни микро-, ни макросостояние не изменится (рис.9, I - поменялись местами частицы 1 и 2 в левой ячейке). Если поменяются местами две частицы из разных ячеек, то это приведет к новому микросостоянию, но не изменит макросостояния (рис.9, II - поменялись местами



- I - одинаковые макро- и микросостояния;
- II - одинаковые макро-, но различные микросостояния;
- III- различные макро -и микросостояния.

Рис.9

частицы 3 и 4, число частиц в каждой из ячеек не изменилось). Если же одна из частиц перейдет в другую ячейку, то изменится и микро-, и макросостояние (рис.9, III - состояние 3 возникло из состояния 2 после перехода частицы 4 из левой ячейки в правую).

3. Так как частицы газа находятся в непрерывном тепловом движении, переходят из ячейки в ячейку, то ясно, что микро - и макросостояния газа непрерывно изменяются. С одинаковой ли вероятностью реализуются различные микросостояния газа, скажем, микросостояния 1-III и 3-III, рис.9? Предполагается, что с одинаковой.

4. Каждое макросостояние реализуется весьма большим числом микросостояний. Одинаковым ли числом микросостояний реализуются различные макросостояния, например макросостояния 1 и 3, изображенные на рис.10? Оказывается, что нет.

Пусть нас интересует макросостояние, при котором в первой ячейке находится N_1 частиц, во второй - N_2 , в m -ой N_m . Подсчитаем число микросостояний, посредством которых осуществляется это

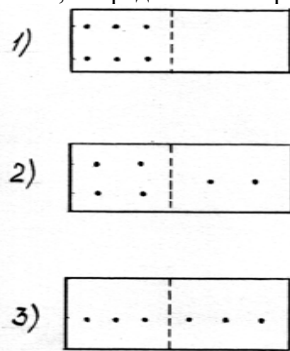


Рис.10

макросостояние. Интересующее нас макросостояние не изменится, если поменять местами все без исключения частицы. Число таких перестановок равно $N!$ ($N! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \dots \cdot N$). Однако в $N!$ перестановок войдут $N_1!$ перестановок внутри первой ячейки, $N_2!$ перестановок внутри второй ячейки и т. д., которые, как мы знаем, не дают новых микросостояний. Поэтому, чтобы найти число перестановок только между ячейками, нужно полное число перестановок $N!$ разделить на число перестановок внутри первой ячейки $N_1!$, на число перестановок внутри второй ячейки $N_2!$ и т.д., т.е.

$$\frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_m!}$$

Число микросостояний, посредством которых реализуется данное макросостояние системы, называется термодинамической вероятностью W этого макросостояния^{х)}

Таким образом, термодинамическая вероятность макросостояния при котором в первой ячейке оказывается N_1 частиц, во второй - N_2 , в m -ой - N_m , равна

$$\frac{N!}{N_1!N_2!\dots N_m!} = W \quad (7.1)$$

5. Из (7.1) видно, что разные макросостояния имеют различную термодинамическую вероятность. Можно убедиться в том (найдя максимум функции (7.1)), что максимальная термодинамическая вероятность соответствует равновесному макросостоянию, для которого

$$N_1 = N_2 = N_3 = \dots = N_m \text{ (если размер ячеек одинаковы).}$$

Найдем термодинамические вероятности макросостояний, изображенных на рис.10.

1)

$$W_1 = \frac{6!}{6! \cdot 0!} = 1 \quad (\text{по определению } 0! = 1),$$

2)

$$W_2 = \frac{6!}{4! \cdot 2!} = 15,$$

3)

$$W_{\max} = \frac{6!}{3! \cdot 3!} = 20.$$

Из полученных цифр видно, что даже в случае небольшого числа частиц термодинамическая вероятность макросостояния, при котором частицы распределены по пространственным ячейкам равно-

х) Более точное определение того, что подразумевается в общем случае под «ячейкой», «микросостоянием», «термодинамической вероятностью» дается в курсах статистической физики. Термодинамическая вероятность отличается от математической вероятности. Первая – огромное целое число, вторая – дробное число, не превышающее единицы. В дальнейшем математическая вероятность будет называться просто вероятностью.

мерно (равновесное состояние), значительно больше термодинамической вероятности макросостояний, при которых частицы распределены неравномерно (неравновесные состояния). Чем больше число частиц в системе N , тем больше термодинамическая вероятность равновесного состояния.

6. Термодинамическая вероятность позволяет предсказать возможные направления изменения состояния системы при самопроизвольных процессах. Пусть рассматриваемая нами система из шести частиц в данный момент времени находится в макросостоянии 1 (рис.10). В каких состояниях она будет находиться в последующем? Возможно в этом же состоянии 1, но более вероятно – в состоянии 2 и еще более вероятно – в состоянии 3 (так как $W_{\max} > W_2 > W_1$).

Иными словами, в системе вероятнее всего будет развиваться процесс, сопровождающийся *возрастанием термодинамической вероятности*.

Пусть система находится в состоянии 3. В каких состояниях она будет пребывать в дальнейшем? Вероятнее всего – в этом же состоянии 3. Но не исключено, что она самопроизвольно перейдет в состояние 2 и даже в состояние 1. Правда, такие переходы сопровождающиеся *уменьшением термодинамической вероятности*, случаются чрезвычайно редко (практически почти никогда), особенно когда велико число частиц. Но в принципе они возможны.

7. Таким образом, в замкнутых системах равновесное макросостояние осуществляется неизмеримо большим числом способов, чем состояние неравновесное. Переход из неравновесных состояний в равновесное (необратимый процесс), есть переход из состояний с термодинамической вероятностью, меньшей, чем максимальная, в состояние с максимальной термодинамической вероятностью. Такой переход осуществляется с наибольшей вероятностью. Вместе с тем принципиально возможен самопроизвольный переход системы из равновесного состояния в неравновесное или из некоторого неравновесного состояния в еще более неравновесное. Вероятность такого перехода невообразимо мала, но то, что она отлична от нуля, означает, что необратимыми следует называть такие процессы, обратные которым не невозможны абсолютно, а только крайне мало вероятны.

8. Отметим особенности термодинамической вероятности.

- 1) W – однозначная функция состояния системы;
- 2) в равновесном состоянии W максимальна;
- 3) если система не находится в равновесии, то наиболее вероятным изменением W является ее возрастание.

4) W – величина мультипликативная: W системы, состоящей из n невзаимодействующих частей равна произведению вероятностей состояний этих частей (теорема умножения вероятностей):

$$W = W_1 \cdot W_2 \cdot \dots \cdot W_n$$

Поясним это утверждение. Подсчитаем число микросостояний, посредством которых может быть реализовано макросостояние составной системы, состоящей из двух подсистем находящихся в макросостояниях с вероятностями W_1 и W_2 . Очевидно, взяв с одним из W_1 микросостояний первой подсистемы любое из W_2 микросостояний второй подсистемы, мы получим одно из микросостояний всей системы. Но с каждым микросостоянием первой подсистемы можно взять W_2 микросостояний второй подсистемы, поэтому общее число микросостояний, соответствующих одному и тому же микросостоянию всей системы, равно:

$$W = W_2 + W_2 + \dots + W_2 = W_1 W_2.$$

8 ЭНТРОПИЯ

1. Термодинамическая вероятность, не будучи величиной аддитивной, весьма неудобна в обращении. Л.Больцман ввел в рассмотрение физическую величину S , называемую энтропией, которая связана с термодинамической вероятностью W соотношением:

$$S = k \ln W \quad (8.1)$$

где k - постоянная Больцмана.^{х)}

Энтропия - скалярная физическая величина, характеризующая макросостояние термодинамической системы и численно равная постоянной Больцмана, умноженной на логарифм термодинамической вероятности этого состояния.

2. Так как энтропия непосредственно связана с термодинамической вероятностью, то ее свойства определяются свойствами термодинамической вероятности:

- 1) энтропия – однозначная функция состояния;
- 2) в равновесном состоянии энтропия максимальна;
- 3) если система не находится в равновесии, то наиболее вероятным изменением энтропии является ее возрастание;

^{х)} Правильнее было бы сказать, что Больцман нашел связь между термодинамической вероятностью и энтропией, т.е. дал статистическое определение энтропии. Феноменологическое же, т.е. не связанное со статистикой, определение энтропии было дано ранее Р. Клаузиусом.

4) энтропия – величина аддитивная: энтропия системы, состоящей из невзаимодействующих частей, равна сумме энтропий этих частей:

$$S = k \ln W = k \ln(W_1 W_2 \dots W_n) = k \ln W_1 + k \ln W_2 + \dots + k \ln W_n = S_1 + S_2 + \dots + S_n$$

3. Феноменологическое определение энтропии связано с понятием обратимого процесса. Прежде чем сформулировать это определение, найдем связь между приращением энтропии системы и количеством сообщенного ей тепла. Проще всего это сделать на примере идеального газа. Пусть один моль идеального газа изотермически, следовательно, обратимо, расширяется от объема V_1 до объема V_2 . Термодинамические вероятности и энтропии исходного и конечного состояний газа обозначим соответственно через $W_{1\max}$ и $S_{1\max}$,

$W_{2\max}$ и $S_{2\max}$ (индекс «max» означает, что как исходное, так и конечное состояния являются равновесными). По Больцману:

$$S_{1\max} = k \ln W_{1\max}$$

$$S_{2\max} = k \ln W_{2\max}$$

В процессе расширения газа его энтропия получает приращение ΔS

$$\Delta S = S_{2\max} - S_{1\max} = k \ln W_{2\max} - k \ln W_{1\max} = k \ln \frac{W_{2\max}}{W_{1\max}} \quad (8.2)$$

Можно доказать, что при изотермическом изменении объема одного моля идеального газа максимальная термодинамическая вероятность изменяется в

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{N_0} \text{ раз: } \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{N_0} = \frac{W_{2\max}}{W_{1\max}} \quad (8.3)$$

где V_1 и V_2 - начальный и конечный объемы газа, N_0 - число Авогадро.

Подставим (8.3) в выражение для приращения энтропии (8.2):

$$\Delta S = k \ln \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{N_0} = k N_0 \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (8.4)$$

$kN_0 = R$ - универсальная газовая постоянная.

Выразим $\ln \frac{V_2}{V_1}$, воспользовавшись первым началом термодинамики:

$$Q_{12обр} = \Delta U + A_{12обр} \quad (8.5)$$

При изотермическом процессе внутренняя энергия идеального газа не изменится: $\Delta U = 0$. Следовательно,

$$Q_{12обр} = A_{12обр} \quad (8.6)$$

Работа, совершаемая газом при обратимом (равновесном) расширении, равна

$$A_{12обр} = \int_{V_1}^{V_2} p dV,$$

где p – давление газа. Давление p найдем из уравнения состояния:

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

Подставив это выражение в формулу для работы, найдем:

$$A_{12обр} = \int_{V_1}^{V_2} RT \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Таким образом, имеем:

$$Q_{12обр} = RT \ln \frac{V_2}{V_1},$$

откуда
$$R \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{Q_{12обр}}{T},$$

Подставив это выражение в (8.4) получим:

$$\Delta S = \frac{Q_{12обр}}{T} \quad (8.7)$$

Если процесс связан с малым обратимым изменением состояния, то

$$dS = \frac{\delta Q_{обр}}{T} \quad (8.8)$$

Величина, численно равная отношению количества тепла $\delta Q_{обр}$, полученного системой в изотермическом процессе, к температуре процесса

T , называется приведенным количеством тепла (приведенной теплотой).

Соотношение $dS = \frac{\delta Q_{обр}}{T}$ справедливо для любого обратимого процесса, протекающего в любой термодинамической системе.

Конечное приращение энтропии при произвольном обратимом процессе равно:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_{обр}}{T}, \quad (8.9)$$

где цифры 1 и 2 обозначают начальное и конечное состояния системы.

Величина $\int_1^2 \frac{\delta Q_{обр}}{T}$ - интегральное выражение для приведенного тепла.

Можно доказать, что интеграл $\int_1^2 \frac{\delta Q_{обр}}{T}$, а следовательно, и величина

ΔS , не зависит от пути перехода системы из состояния 1 в состояние 2. Соотношение (8.9) – феноменологическое определение энтропии: *энтропия – скалярная физическая величина, характеризующая состояние термодинамической системы, приращение которой при обратимом процессе равно количеству приведенного тепла, полученному системой в этом процессе.*

9 ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Исторически второе начало термодинамики было открыто и сформулировано в связи с проблемой усовершенствования тепловых машин. Оно явилось обобщением опыта и первоначально носило чисто феноменологический характер. В последующем оно получило более глубокую статистическую трактовку. Формулировок второго начала, как феноменологических, так и статистических, несколько. Рассмотрим некоторые из них.

I. Феноменологические формулировки второго начала

1. В формулировке Планка содержится указание на принципиальные особенности работы тепловых машин.

Тепловая машина – устройство, предназначенное для превращения внутренней энергии одних тел в механическую энергию других тел.

Во всякой тепловой машине имеется источник тепла – нагреватель (рис.11). Рабочее тело (пар, газ) получает от нагревателя некоторое количество тепла Q_n и за счет этого тепла совершает работу A . По завершении работы непревратившееся в механическую энергию тепло Q_x передается в холодильник и, таким образом, остается неиспользованным. Можно ли обойтись без холодильника, можно ли внутреннюю энергию рабочего тела полностью превратить в механическую энергию?

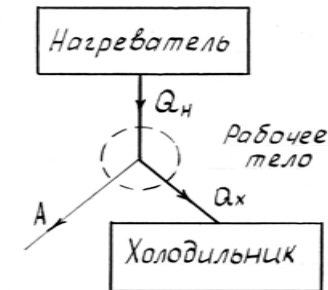


Рис.11

Второе начало термодинамики, опираясь на опыт, отвечает на этот вопрос отрицательно.

Невозможен периодический процесс, единственным и конечным результатом которого было бы превращение внутренней энергии в механическую (тепла в работу), или, невозможен перпетуум-мобиле (вечный двигатель) второго рода, т.е. устройство которое бы превращало тепло в работу полностью

2. Р. Клаузиус сформулировал второе начало термодинамики следующим образом: *невозможен процесс, единственным и конечным результатом которого была бы передача тепла от менее нагретого тела к более нагретому.*

3. Второе начало термодинамики можно сформулировать также как закон возрастания энтропии в замкнутых и теплоизолированных (адиабатических замкнутых) системах.

Энтропия замкнутой, а также теплоизолированной термодинамической системы возрастает, если в системе развивается необ-

ратимый процесс, и остается неизменной, если система находится в равновесии или в ней происходит обратимый процесс:

$$\Delta S \geq 0, \quad (9.1)$$

$$dS \geq 0, \quad (9.2)$$

где знак равенства относится к обратимому процессу, а знак неравенства – к необратимому.

Закон постоянства энтропии при обратимых процессах, протекающих в замкнутых или хотя бы теплоизолированных системах, непосредственно вытекает из определения энтропии (8.8). Подставив в (8.8)

$$\delta Q_{обр} = 0, \quad \text{получим}$$

$$dS = 0$$

$$S = const.$$

Для нахождения приращения энтропии при необратимом процессе рассмотрим обратимое и необратимое расширение системы от равновесного состояния 1 до равновесного состояния 2 (рис.12).

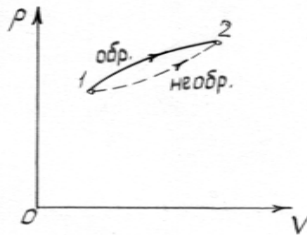


Рис.12

Запишем первое начало термодинамики для этих переходов:

$$\delta Q_{обр} = dU + \delta A_{обр}$$

$$\delta Q_{необр} = dU + \delta A_{необр}$$

Вычтем из первого уравнения второе:

$$\delta Q_{обр} - \delta Q_{необр} = \delta A_{обр} - \delta A_{необр}$$

(изменение внутренней энергии как функции состояния не зависит от пути перехода и, следовательно, в обоих случаях одинаково).

Так как

$$\delta A_{обр} > \delta A_{необр}, \text{ то и}$$

$$\delta Q_{обр} > \delta Q_{необр}.$$

Но $\delta Q_{обр} = TdS$. Тогда $TdS > \delta Q_{необр}$, откуда

$$dS > \frac{\delta Q_{необр}}{T} \quad (9.3)$$

Если система замкнута или теплоизолирована, то $\delta Q_{необр} = 0$

и, следовательно,

$$dS > 0 \quad (9.4)$$

ЗАМЕЧАНИЕ. Приведенные здесь рассуждения не следует рассматривать как «доказательство» закона возрастания энтропии. Закон возрастания энтропии – закон природы, обобщение опыта, он не вытекает из каких-либо других более общих закономерностей и поэтому «не выводится». Рассмотренные нами рассуждения основываются на неравенстве: $\delta A_{обр} > \delta A_{необр}$. Но это соотношение уже само по себе является формулировкой второго начала термодинамики. Все рассуждения следует рассматривать просто как логический переход от одной формулировки второго начала к эквивалентной другой.

4. Возрастание энтропии происходит до тех пор, пока система не достигнет равновесного состояния. Дальнейшее изменение состояния невозможно без внешнего воздействия. Равновесное состояние соответствует максимуму энтропии.

II. Статистические формулировки второго начала

1. Всякая система, предоставленная самой себе, стремится перейти в наиболее вероятное макросостояние.

2. Процессы, развивающиеся в замкнутых системах, необратимы не в абсолютном смысле, а в том смысле, что их развитие в прямом направлении происходит с подавляющей вероятностью, а в обратном хотя и возможно, но весьма мало вероятно.

3. Наиболее вероятным ходом изменения энтропии замкнутой или теплоизолированной неравновесной системы является ее возрастание.

Мы видим, что статистические формулировки второго начала термодинамики менее категоричны, они придают этому закону не достоверный, а только вероятностный смысл.

Статистический смысл второго начала состоит в том, что этот закон не только не исключает, а наоборот, предусматривает возмож-

ность таких самопроизвольных процессов, в ходе которых система переходит из более вероятных состояний в состояния менее вероятные, процессов, сопровождающихся уменьшением энтропии.

Еще раз обратимся к примеру расширения газов в пустоту. С феноменологической точки зрения самопроизвольное расширение газа, сопровождающееся возрастанием его энтропии, происходит с абсолютной необходимостью. Со статистической точки зрения поведение газа является лишь наиболее вероятным, но не единственно возможным. Не исключено, что газ самопроизвольно будет не расширяться, а сжиматься. Но вероятность такого самопроизвольного сжатия газа как целого, вероятность значительного уменьшения его энтропии исчезающе мала по сравнению с вероятностью самопроизвольного расширения. Поэтому на практике за любые реальные промежутки времени будет наблюдаться расширение газа.

Самопроизвольные процессы, сопровождающиеся небольшим изменением энтропии, существуют. Это - флуктуации. Флуктуации имеют место в любых системах – как в равновесных, так и в неравновесных. В равновесных системах флуктуации – это отклонения, возникающие в микроскопических областях системы, например, от равномерного распределения частиц по объему (флуктуации плотности), от равномерного распределения по направлениям движения (броуновское движение) и т.д. При наличии флуктуаций система отклонена, хотя и незначительно, от состояния равновесия и ее энтропия отличается от максимальной.

Обнаружение флуктуаций на опыте явилось наиболее убедительным доказательством вероятностного хода изменения энтропии, статистического характера второго начала термодинамики.

Второе начало термодинамики справедливо только для систем замкнутых или, по крайней мере, теплоизолированных. Энтропия незамкнутых систем, произвольным образом обменивающихся энергией с внешними телами, может и увеличиваться, и уменьшаться, и оставаться неизменной – все зависит от характера взаимодействия системы с внешними телами.

Если термодинамическая система обменивается теплом с внешними телами, то

$$\frac{\delta Q}{T} \leq dS \quad (9.5)$$

Это соотношение следует понимать так: если переход системы из состояния 1 в состояние 2 осуществляется обратимо, приведенное тепло,

полученное при этом системой, в точности равно приращению энтропии, если этот переход осуществляется необратимо, то приведенное тепло меньше приращения энтропии (приращение же энтропии как функции состояния в обоих случаях одинаково).

Из (9.5) следует $TdS \geq \delta Q$.

По первому началу термодинамики $\delta Q = dU + \delta A$. Тогда

$$TdS \geq dU + \delta A \quad (9.6)$$

Это выражение объединяет закон сохранения энергии (первое начало термодинамики) с законом изменения энтропии и называется соответственно основным термодинамическим равенством и основным термодинамическим неравенством Клаузиуса.

В заключение – о границах применимости второго начала термодинамики.

Р. Клаузиус, экстраполировав второе начало термодинамики на вселенную в целом, выдвинул идею о «тепловой смерти» Вселенной – о неизбежности повсеместного выравнивания температур и постепенного прекращения всех форм движения материй, кроме тепловой.

Теория «тепловой смерти» подверглась резкой критике.

Одной из первых попыток уйти от «тепловой смерти», оставаясь в рамках термодинамики, была флуктуационная гипотеза Больцмана. Согласно этой гипотезе в некоторых частях Вселенной могут возникать гигантские флуктуации материи и энергии. Благодаря этим флуктуациям Вселенная никогда не придет в состояние полного термодинамического равновесия.

Второе начало термодинамики выведено из опыта в ограниченной части Вселенной для систем, несоизмеримых с Вселенной, поэтому нет никаких оснований распространять его на всю Вселенную. Нет сомнения в том, что законы эволюции Вселенной иные, нежели законы развития пространственно ограниченных макроскопических систем. Доказательством этого служит хотя бы тот факт, что во Вселенной происходят такие процессы, каких нет на Земле, например концентрирование материй и энергий (при образовании туманностей). Идея «тепловой смерти» тем более не состоятельна, что до сих пор нельзя считать решенным вопрос о том, замкнута или не замкнута Вселенная, конечна она или бесконечна.

Второе начало термодинамики неприменимо не только к объектам космического масштаба, но к системам, состоящим из небольшого числа частиц, поскольку для таких систем не существует различия между работой и теплопередачей и, следовательно, теряет свой смысл

типичные термодинамические понятия энтропии, макросостояния, необратимого процесса и др.

Неправомерно применение понятия энтропии и к чисто механическому движению макроскопических систем. Энтропия характеризует степень упорядоченности частиц системы, она – функция *термодинамического*, но не механического состояния. Наличие упорядоченного механического движения еще ничего не говорит о термодинамическом состоянии. Любое макроскопическое тело может пребывать в одном и том же механическом состоянии, но в совершенно разных термодинамических состояниях. Сравните, к примеру, термодинамические состояния вращающегося со скоростью ω тела в двух случаях: когда температура его T_1 и когда T_2 ($T_1 \neq T_2$). Ясно, что энтропия этих двух состояний *разная*.

10 ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ ПЕРВОГО И ВТОРОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ К НЕКОТОРЫМ ФИЗИЧЕСКИМ ЗАДАЧАМ

А. Изопроцессы в идеальных газах.

При любом из изопроцессов идеальный газ взаимодействует с внешней средой и, следовательно, обменивается с ней энергией.

Все изопроцессы будем рассматривать по единой схеме.

1. Определение процесса.
2. Выражение первого начала термодинамики.
3. Выражение для молярной теплоемкости.
4. Выражение для работы.
5. Выражение для приращения энтропии.
6. Уравнение процесса.
7. График процесса.

Будем полагать, что при всех изопроцессах масса газа не изменяется.

И. Изохорический процесс.

1. Изохорический процесс – процесс, протекающий при неизменном объеме: $V = \text{const}, dV = 0$

2. Первое начало термодинамики:

$$\delta Q = dU, \quad (10.1)$$

так как $\delta A = pdV = 0$.

Обмен энергией между газом и внешней средой при изохорическом процессе происходит только в форме теплопередачи. Подводимое

к газу тепло затрачивается только на изменение внутренней энергии газа.

3. Молярная теплоемкость при постоянном объеме:

$$(C_V) = \frac{\delta Q}{\frac{m}{M} dT}$$

$$\delta Q = dU, U = \frac{m}{M} \frac{i}{2} RT, dU = \frac{m}{M} \frac{i}{2} R dT$$

Следовательно, $(C_V) = \frac{i}{2} R$ (10.2)

Молярная теплоемкость идеального газа при постоянном объеме зависит только от числа степеней свободы молекул.

4. Работа газа при изохорическом процессе равна нулю:

$$\delta A = p dV = 0 \quad (10.3)$$

5. Приращение энтропии:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{m}{M} \frac{i}{2} R \frac{dT}{T} = \frac{m}{M} \frac{i}{2} R \ln \frac{T_2}{T_1} = (C_V) \frac{m}{M} \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (10.4)$$

При изохорическом нагревании энтропия идеального газа увеличивается.

6. Уравнение процесса – уравнение Шарля:

$$\frac{p}{T} = const. \quad (10.5)$$

7. График процесса изображен на рис.13.

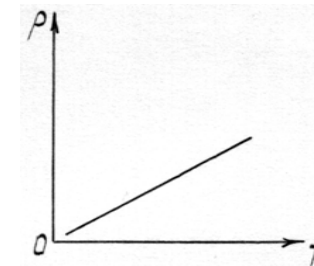


Рис.13

II. Изобарический процесс.

1. Изобарический процесс - процесс, протекающий при неизменном давлении: $p = const, dp = 0$

2. Первое начало термодинамики:

$$\delta Q = dU + pdV. \quad (10.6)$$

Обмен энергией при изобарическом процессе происходит и в форме работы, и в форме теплопередачи. Подводимое к газу тепло затрачивается на изменение внутренней энергии газа и на совершение им работы.

3. Молярная теплоемкость при постоянном давлении:

$$(C_p) = \frac{\delta Q}{\frac{m}{M} dT} = \frac{dU}{\frac{m}{M} dT} + \frac{pdV}{\frac{m}{M} dT}.$$

Из уравнения состояния

$$pV = \frac{m}{M} RT$$

находим pdV :

$$pdV = \frac{m}{M} R dT$$

Кроме того,

$$\frac{dU}{\frac{m}{M} dT} = (C_v)$$

Таким образом,

$$(C_p) = (C_v) + R \quad (10.7)$$

или

$$(C_p) = \frac{i}{2} R + R = \frac{i+2}{2} R. \quad (10.8)$$

Молярная теплоемкость при постоянном давлении больше молярной теплоемкости при постоянном объеме в $\frac{i+2}{i}$ раз. Уравнение (10.7) называется уравнением Майера.

4. Работа газа при изобарическом процессе:

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_2 - V_1). \quad (10.9)$$

5. Приращение энтропии: $\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$, но, $\delta Q = (C_p) \frac{m}{M} dT$. Сле-

довательно,

$$\Delta S = (C_p) \frac{m}{M} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = (C_p) \frac{m}{M} \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (10.10)$$

6. Уравнение процесса – уравнение Гей-Люссака:

$$\frac{V}{T} = const. \quad (10.11)$$

7. График процесса изображен на рис.14.

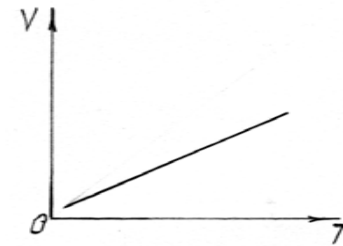


Рис.14

III. Изотермический процесс.

1. Изотермический процесс – процесс, протекающий при неизменной температуре:

$$T = const, dT = 0$$

Изотермический процесс возможен только при наличии идеального теплового контакта между газом и окружающей средой.

2. Первое начало термодинамики:

$$\delta Q = pdV. \quad (10.12)$$

При изотермическом процессе газ обменивается энергией с внешней средой и в форме теплопередачи, и в форме работы. Подводимое к газу тепло затрачивается только на совершение работы.

3. Теплоемкость при изотермическом процессе равна

$$C_T = \frac{\delta Q}{dT} = \pm\infty \quad (10.13)$$

4. Работа газа при изотермическом изменении объема равна

$$A_{12} = \frac{m}{M} RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (10.14)$$

5. Приращение энтропии:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{m}{M} R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \frac{m}{M} R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (10.15)$$

6. Уравнение состояния – уравнение Бойля-Мариотта:

$$pV = \text{const}. \quad (10.16)$$

7. График процесса изображен на рис.15.

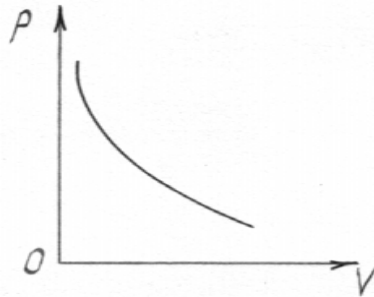


Рис.15

IV. Адиабатический процесс.

1. Адиабатический процесс – процесс, протекающий без теплообмена с внешней средой:

$$\delta Q = 0.$$

Адиабатический процесс может быть равновесным и неравновесным. Условия осуществления равновесного адиабатического процесса - идеальная тепловая изоляция системы и бесконечно малая скорость. В дальнейшем речь пойдет только о равновесном адиабатическом процессе.

2. Первое начало термодинамики для адиабатического процесса:

$$dU + pdV = 0$$

или

$$pdV = -dU. \quad (10.17)$$

При адиабатическом процессе, идеальный газ совершает работу только за счет своей внутренней энергии.

3. Молярная теплоемкость:

$$(C_s) = \frac{\delta Q}{\frac{m}{M} dT} = 0, \quad (10.18)$$

так как $\delta Q = 0$.

4. Работа газа при адиабатическом процессе:

$$A_{12} = -\Delta U = -(U_2 - U_1) = \frac{m}{M} \frac{i}{2} R(T_1 - T_2). \quad (10.19)$$

Если $A_{12} > 0$ (газ расширяется), то температура газа понижается.

Обозначим: $\gamma = \frac{(C_p)}{(C_v)} = \frac{i+2}{i} = 1 + \frac{2}{i}$, откуда $\frac{i}{2} = \frac{1}{\gamma-1}$.

Подставим это выражение в (10.19) и учтем, что $\frac{m}{M} RT = pV$

$$\text{Получим: } A_{12} = \frac{1}{\gamma-1} (p_1 V_1 - p_2 V_2). \quad (10.20)$$

5. При адиабатическом процессе $dS = \frac{\delta Q}{T} = 0$ ($\delta Q = 0$), следовательно, $S = const$. Равновесный (обратимый) адиабатический процесс – изэнтропийный процесс.

6. Выведем уравнение адиабатического процесса. По первому началу термодинамики

$$dU + pdV = 0. \quad (10.21)$$

$$dU = \frac{m}{M} \frac{i}{2} R dT = \frac{m}{M} (C_v) dT.$$

Из уравнения состояния идеального газа $p = \frac{m}{M} \frac{RT}{V}$. Подставим вы-

ражения для dU и p в (10.21) и произведем сокращение на $\frac{m}{M}$:

$$(C_V)dT + RT \frac{dV}{V} = 0.$$

Преобразуем это выражение следующим образом:

$$\frac{dT}{T} + \frac{RdV}{(C_V)V} = 0.$$

Проинтегрируем: $\ln T + \frac{R}{(C_V)} \ln V = \text{const}$

Но $\frac{R}{(C_V)} = \frac{(C_p) - (C_V)}{(C_V)} = \gamma - 1$.

Тогда

$$\ln T + (\gamma - 1) \ln V = \text{const}.$$

После потенцирования получим: $TV^{\gamma-1} = \text{const}_1$. (10.22)

Воспользовавшись уравнением состояния идеального газа, уравнения адиабаты можно получить в переменных p и V или p и T . Дей-

ствительно, подставив в (10.22) $T = \frac{M}{m} \frac{pV}{R}$, получим:

$$\frac{pVV^{\gamma-1}M}{Rm} = \text{const}_1$$

или $pV^\gamma = \text{const}_2$, (10.23)

где $\text{const}_2 = \frac{m}{M} R \text{const}_1$

подставив в (10.23) $V = \frac{RTm}{pM}$, получим $p \left(\frac{RTm}{pM} \right)^\gamma = \text{const}_2$

или $p^{1-\gamma} T^\gamma = \text{const}_3$, (10.24)

где $const_3 = \left(\frac{M}{mR}\right)^\gamma const_2$.

Уравнение (10.23) называется уравнением Пуассона.

Б. Цикл Карно. Коэффициент полезного действия цикла Карно.

Диаграмма цикла Карно состоит из четырех ветвей: двух изотерм и двух адиабат (рис.16).

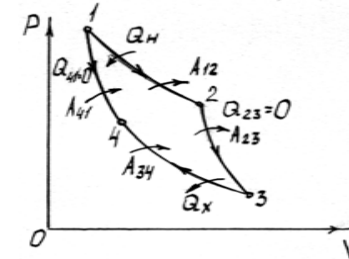


Рис.16

Ветвь 1-2 – *изотермическое расширение* при температуре нагревателя T_H . Рабочее тело получает от нагревателя тепло Q_H и совершает работу A_{12} (отдает энергию окружающим телам; стрелками на рис.16 показано, в каком направлении течет энергия: если стрелка направлена внутрь диаграммы – рабочее тело *получает* энергию; если стрелка направлена за пределы диаграммы – рабочее тело *отдает* энергию).

Ветвь 2-3 - *адиабатическое расширение*. Рабочее тело совершает работу A_{23} . Температура рабочего тела понижается до температуры холодильника T_X .

Ветвь 3-4 - *изотермическое сжатие* при температуре холодильника T_X . Рабочее тело отдает холодильнику тепло Q_X и совершает работу A_{34} .

Ветвь 4-1 - *адиабатическое сжатие*. Рабочее тело совершает работу A_{41} и возвращается в исходное состояние. Так как по завершении цикла рабочее тело возвращается в первоначальное состояние, то изменение его внутренней энергии равно нулю: $\Delta U = 0$. Следовательно,

работу A (она складывается из алгебраической суммы работ $A_{12}, A_{23}, A_{34}, A_{41}$) рабочее тело совершает за счет подведенного к нему тепла Q :

$$A = Q \quad (10.25)$$

где $Q = Q_H - Q_X$ (по правилу знаков отданное рабочим телом тепло считаем отрицательным).

Коэффициентом полезного действия тепловой машины называется величина, равная отношению работы, совершенной машиной за цикл, к количеству тепла, полученному ею за этот цикл:

$$\eta = \frac{A}{Q_H} = \frac{Q_H - Q_X}{Q_H} = 1 - \frac{Q_X}{Q_H} \quad (10.26)$$

Выразим к.п.д. цикла Карно через температуры нагревателя T_H и холодильника T_X . Воспользуемся вторым началом термодинамики. Будем считать, что в рассматриваемую нами систему входят нагреватель, рабочее тело и холодильник, т.е. только тепловая машина. Так как машина теплоизолирована (обмен энергией между нею и внешними телами происходит только в форме работы) и все происходящие в ней процессы обратимы, то приращение энтропии этой системы, складывающееся из приращений энтропии нагревателя ΔS_H , рабочего тела $\Delta S_{\text{раб. тела}}$ и холодильника ΔS_X , равно нулю:

$$\Delta S_H + \Delta S_{\text{раб. тела}} + \Delta S_X = 0$$

В соответствии с определением энтропии имеем:

$$\Delta S_H = -\frac{Q_H}{T_H},$$

$$\Delta S_{\text{раб. тела}} = 0 \quad (\text{рабочее тело возвращается в исходное состояние и его энтропия принимает первоначальное значение}),$$

$$\Delta S_X = \frac{Q_X}{T_X}.$$

Таким образом, $-\frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_X}{T_X} = 0$, откуда $\frac{Q_X}{Q_H} = \frac{T_X}{T_H}$.

Подставив это выражение в формулу (10.26), получим

$$\eta = 1 - \frac{T_X}{T_H} \quad (10.27)$$

Из этой формулы видно, что к.п.д. тепловой машины тем больше, чем ниже температура холодильника и чем выше температура нагревателя.

ЗАМЕЧАНИЯ. 1. В термодинамике доказывается, что никакая другая обратимая машина, работающая между двумя источниками тепла, не может иметь к.п.д., больший, чем машина, работающая между этими же источниками по циклу Карно.

2. Формула (10.26), справедлива для любой машины – обратимой и необратимой, работающей как по циклу Карно, так и по любому другому циклу, формула же (10.27) справедлива только для обратимой машины, работающей по циклу Карно.

В. Изменение энтропии при плавлении и затвердевании кристаллических тел.

Плавление и затвердевание твердых тел, имеющих кристаллическую структуру, происходят при неизменной температуре ($T = const$). Если процесс идет достаточно медленно, его можно считать практически обратимым. Приращение энтропии при этом равно:

$$\Delta S = \int_1^2 \pm \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 \pm \delta Q = \pm \frac{Q}{T}.$$

Но $Q = rm$, где r - удельная теплота плавления (кристаллизации), m - масса тела. Следовательно,

$$S_2 - S_1 = \pm \frac{rm}{T} \quad (10.28)$$

Знак «+» относится к плавлению (тепло поглощается), знак «-» - к затвердению (тепло выделяется). При плавлении энтропии тела возрастает ($S_2 > S_1$), при кристаллизации - уменьшается ($S_2 < S_1$).

Термодинамический анализ свойств и поведения макроскопических систем, основанный на понятии энтропии, широко применяется на практике. Он позволяет заранее предсказать, возможен или невозможен тот или иной процесс. Если обнаруживается, что энтропия теплоизолированной системы в ходе рассматриваемого процесса возрастает, то такой процесс может развиваться самопроизвольно. Если энтропия уменьшается процесс не возможен. Течение химических реакций, фазовые превращения, работа электрохимических устройств, получе-

ние низких температур и т.д. – далеко не полный перечень проблем, решаемых термодинамическими методами.

ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА В ГАЗАХ

Явления переноса – кинетические процессы установления равновесия в системе. Все эти процессы необратимы и сопровождаются ростом энтропии. Их теория сложна. Наиболее доступно она выглядит для идеальных газов, когда они близки к состоянию равновесия. Эти случаи и будут рассмотрены ниже.

11 ДИФФУЗИЯ, ВНУТРЕННЕЕ ТРЕНИЕ, ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ

1. В отсутствие равновесия в газе всегда имеется пространственная неоднородность тех или иных его параметров – плотности, давления, температуры. Если такой газ предоставить самому себе, то хаотическое движение молекул постепенно выравнивает все эти неоднородности и газ придет в состояние термодинамического равновесия.

Процессы выравнивания сопровождаются преимущественным, направленным переносом ряда физических величин – массы, энергии, импульса, электрического заряда и т.д. и поэтому называются явлениями переноса.

ЗАМЕЧАНИЕ. Говоря о явлениях переноса, мы будем подразумевать, что выравнивание тех или иных физических величин происходит исключительно благодаря тепловому движению молекул, но не вследствие конвекции.

2. К явлениям переноса в газах относятся: диффузия, внутреннее трение (вязкость), теплопроводность.

Диффузия в газе – процесс перемешивания молекул, сопровождающийся переносом массы из мест с большей концентрацией данных молекул в места с меньшей концентрацией этих молекул. Различают взаимную диффузию, самодиффузию, термическую диффузию и т.д.

Взаимная диффузия - перемешивание газов, входящих в газовую смесь. Взаимная диффузия возникает при наличии неравномерного распределения молекул газов, входящих в смесь.

Самодиффузия – диффузия молекул некоторого газа в среде молекул этого же газа (например: диффузия радиоактивных атомов некоторого вещества в среде нерадиоактивных атомов этого вещества).

Термическая диффузия – диффузия, обусловленная различием температуры в разных частях однородного по составу газа.

Внутреннее трение (вязкость) в газе – взаимодействие между слоями газа, движущимися с различными скоростями. Явление сопровождается переносом импульса направленного движения из более быстрых слоев в более медленные. В результате этого переноса между соприкасающимися слоями возникают силы внутреннего трения, тормозящие движение быстрого слоя и ускоряющие движение медленного.

Теплопроводность - процесс выравнивания температуры газа, сопровождающийся направленным переносом тепла из более нагретых слоев в менее нагретые.

3. Все явления переноса с математической точки зрения описываются одним и тем же уравнением.

Пусть некоторая скалярная физическая величина a распределена в пространстве неравномерно. Быстроту изменения этой величины по направлению характеризует градиент.

Градиент величины a - вектор, направленный в каждой точке пространства в сторону быстрой возрастания этой величины и численно равный изменению a на единицу длины этого направления.

Пусть r - направление быстрой возрастания величины a в данной точке. Тогда $\frac{da}{dr}$ есть модуль градиента a и одновременно проекция градиента на направление r . Расположим перпендикулярно к r элементарную площадку dS_{\perp} (рис.17).

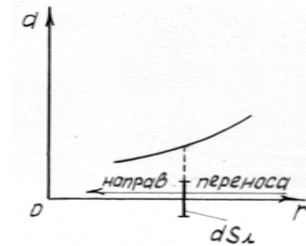


Рис.17

За время dt через эту площадку будет перенесена физическая величина dB , тем большая, чем больше dS_{\perp} , dt и градиент величины a в том месте, где находится площадка dS_{\perp} :

$$dB = \alpha \left(- \frac{da}{dr} \right) dS_{\perp} dt, \quad (11.1)$$

где α - коэффициент пропорциональности, называемый коэффициентом переноса; $\frac{da}{dr}$ в этом выражении – проекция градиента a на направление r .

Знак «минус» означает, что направление возрастания a и направление переноса величины B противоположны: перенос всегда происходит *в сторону убывающей величины a* .

4. Уравнением вида (11.1) описывается любое из явлений переноса в газах.

В процессе диффузии переносится масса, а изменяющейся величиной является парциальная плотность диффундирующего газа ρ (парциальная плотность – масса данного газа, заключенная в единице объема газовой смеси). Следовательно, уравнение диффузии (закон Фика) запишется так:

$$dM = -D \frac{d\rho}{dr} dS_{\perp} dt, \quad (11.2)$$

где D - коэффициент диффузии, $\frac{d\rho}{dr}$ - проекция на ось r градиента парциальной плотности диффундирующего газа.

Уравнение самодиффузии выражается также формулой (11.2), только под D следует понимать коэффициент самодиффузии, а под $\frac{d\rho}{dr}$ - про-

екцию на ось r градиента плотности газа меченых молекул.

В процессе внутреннего трения переносится импульс направленного движения молекул, изменяющейся величиной является скорость направленного движения u :

$$dK = -\eta \frac{du}{dr} dS_{\perp} dt \quad (\text{уравнение Ньютона}), \quad (11.3)$$

где η - коэффициент внутреннего трения (коэффициент вязкости),

$\frac{du}{dr}$ - проекция на ось r градиента скорости направленного движения молекул.

В процессе теплопроводности переносится тепло, изменяющейся величиной является температура T :

$$\delta Q = -\aleph \frac{dT}{dr} dS_{\perp} dt \quad (\text{уравнение Фурье}), \quad (11.4)$$

где \aleph - коэффициент теплопроводности, $\frac{dT}{dr}$ - проекция на ось r градиента температуры.

5. Уравнения (11.2) - (11.4) - дифференциальные.

Интегральные уравнения явлений переноса в общем случае сложны. Наиболее просто они выглядят, если:

1) имеющееся неравномерное распределение физических величин, определяющих перенос, остается неизменным, т.е. не зависит от времени, так что

$$\frac{dT}{dt} = 0, \frac{du}{dt} = 0, \frac{d\rho}{dt} = 0$$

(диффузия, теплопроводность, вязкость в этом случае называются стационарными);

2) физические величины, определяющие перенос зависят только от одной координаты, например x , причем по линейному закону. В этом случае интегральные уравнения диффузии, внутреннего трения, вязкости выглядят так

$$M = -D \frac{\Delta\rho}{\Delta x} S_{\perp} \Delta t, \quad (11.5)$$

$$K = -\eta \frac{\Delta u}{\Delta x} S_{\perp} \Delta t, \quad (11.6)$$

$$Q = -\aleph \frac{\Delta T}{\Delta x} S_{\perp} \Delta t, \quad (11.7)$$

где $\frac{\Delta\rho}{\Delta x}$, $\frac{\Delta u}{\Delta x}$, $\frac{\Delta T}{\Delta x}$ - проекция на ось x градиентов ρ, u, T , выраженные через конечные разности, dS_{\perp} - площадь плоской поверхности, перпендикулярной к оси x , Δt - конечный промежуток времени.

6. Выясним смысл коэффициентов переноса. Из (11.2) D численно равно:

$$D = \frac{dM}{\left| \frac{d\rho}{dr} \right| dS_{\perp} dt} \quad (11.8)$$

Коэффициент диффузии численно равен массе, перенесенной за единицу времени через единичную площадку, перпендикулярную к градиенту плотности диффундирующего газа при единичном градиенте этой плотности. Аналогично определяется смысл коэффициента самодиффузии.

Из (11.3):

$$\eta = \frac{dK}{\left| \frac{du}{dr} \right| dS_{\perp} dt} \quad (11.9)$$

Коэффициент вязкости численно равен величине импульса направленного движения молекул, переносимому за единицу времени через единичную площадку, перпендикулярную к направлению градиента скорости направленного движения, при единичном градиенте этой скорости.

Из (11.4):

$$\kappa = \frac{dQ}{\left| \frac{dT}{dr} \right| dS_{\perp} dt} \quad (11.10)$$

Коэффициент теплопроводности численно равен количеству тепла, перенесенному за единицу времени через единичную площадку, перпендикулярную к градиенту температуры при единичном градиенте температуры.

7. Единицы измерения коэффициентов переноса в СИ:

- коэффициент диффузии и самодиффузии - $м^2 / сек$,
- коэффициент вязкости - $Н \cdot сек / м^2$,
- коэффициент теплопроводности - $Дж / (м \cdot сек \cdot град)$

8. Найдем связь одного из коэффициентов переноса с величинами, характеризующими усредненные свойства молекул. Проще всего это сделать для коэффициента самодиффузии.

Рассмотрим смесь обычных и меченых молекул одного и того же газа. Роль меченых молекул могут играть молекулы другого изотопа этого же газа. Как меченные, так и обычные молекулы имеют практически одну и ту же массу m , эффективное сечение σ , среднюю скорость теплового движения \bar{v} , среднюю длину свободного пробега, определяемую

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma},$$

где n - сумма концентраций меченных (n_1) и обычных (n_2) молекул, и меченые и обычные молекулы сталкиваются как друг с другом, так и с молекулами другого сорта.

Пусть меченные и обычные молекулы распределены в смеси неравномерно, но давление и температура в смеси всюду одинаковы:

$$p = const, T = const$$

Эти условия означают, что сумма концентраций $n = n_1 + n_2$ компонент смеси в любом месте одна и та же и что отсутствует конвекция и термодиффузия

Выделим направление быстрого возрастания концентрации меченых молекул (r) и определим массу, переносимую мечеными молекулами через площадку dS_{\perp} , перпендикулярную к этому направлению, за время dt . Пусть зависимость концентраций меченых молекул от r такова, что на длине свободного пробега молекул она мало отличается от линейной (рис.18).

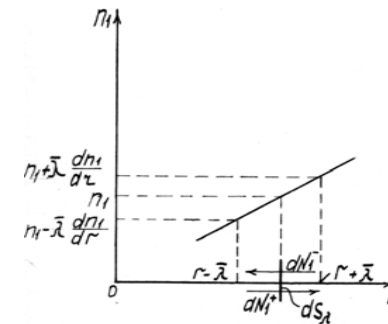


Рис.18

Через выделенную площадку за время dt пролетает dN_1^+ - меченых молекул в положительном направлении оси r и dN_1^- в отрицательном. Результирующая масса, перенесенная этими молекулами в направлении оси r , в соответствии с правилом знаков для dN_1^+ и dN_1^- равна:

$$dM_1 = m(dN_1^+ - dN_1^-);$$

где m - масса одной молекулы

(число молекул, пролетающих в положительном направлении оси r , считаем положительным, число молекул, пролетающих в отрицательном направлении оси r , - отрицательным).

При подсчете dN_1^+ и dN_1^- будем полагать, что все меченые молекулы, пересекающие площадку dS_\perp , испытывают последнее столкновение на одном и том же расстоянии от площадки, равном средней длине свободного пробега $\bar{\lambda}$. Так как выравнивание концентраций происходит только в процессе столкновений, то можно считать, что концентрация меченых молекул на длине свободного пробега одна и та же. Таким образом, поток dN_1^+ определяется концентрацией меченых молекул на расстоянии $\bar{\lambda}$ слева от площадки, а поток dN_1^- - значением концентраций на расстоянии $\bar{\lambda}$ справа от площадки. Из рис.18 видно, что эти концентрации равны соответственно:

$$n_1 - \bar{\lambda} \frac{dn_1}{dr} \quad \text{и} \quad n_1 + \bar{\lambda} \frac{dn_1}{dr},$$

где n_1 - значение концентрации молекул в том месте, где находится площадка dS_\perp .

Далее, в каждом из объемов $\bar{\lambda}dS_\perp$ слева и справа от площадки меченые молекулы можно разбить на три группы, движущиеся вдоль трех взаимно перпендикулярных направлений. В направлении к площадке движется 1/6 этих молекул.

Следовательно,

$$dN_1^+ = 1/6\bar{v}(n_1 - \bar{\lambda} \frac{dn_1}{dr})dS_\perp dt,$$

$$dN_1^- = 1/6\bar{v}(n_1 + \bar{\lambda} \frac{dn_1}{dr})dS_\perp dt.$$

Результирующая масса, перенесенная через dS_\perp мечеными молекулами, равна

$$dM_1 = m(dN_1^+ - dN_1^-) = -\frac{1}{3}\bar{v}\bar{\lambda}m \frac{dn_1}{dr} dS_\perp dt.$$

Так как $m=const$, ее можно внести под знак производной:

$$m \frac{dn_1}{dr} = \frac{d(mn_1)}{dr}.$$

Но $mn_1 = \rho_1$ - плотность газа меченых молекул. Учитывая это, получим:

$$dM_1 = -\frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda} \frac{d\rho_1}{dr} dS_{\perp} dt. \quad (11.8)$$

Уравнение (11.8) совпадает с (11.2). Следовательно, коэффициент самодиффузии равен

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda} \quad (11.9)$$

Таким образом, коэффициент самодиффузии идеального газа зависит от средней скорости теплового движения и средней длины свободного пробега молекул.

При взаимной диффузии коэффициент диффузии одного газа в другой выражается формулой, совпадающей с (11.9), если молекулы газов имеют одинаковые или почти одинаковые массы и эффективные сечения (например, смесь CO и N_2), а также когда концентрация примеси мала по сравнению с концентрацией основного газа. В остальных случаях коэффициент диффузии выражается более сложной формулой.

9. Коэффициенты вязкости и теплопроводности могут быть рассчитаны с помощью того же приема, что и коэффициент самодиффузии.

Соответствующий расчет показывает, что коэффициент вязкости идеального газа равен.

$$\eta = D\rho = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda} \rho, \quad (11.10)$$

где D - коэффициент самодиффузии, ρ - плотность газа.

Коэффициент теплопроводности идеального газа равен

$$\bar{\kappa} = C_V \eta = \frac{1}{3} C_V \bar{v} \bar{\lambda} \rho \quad (11.11)$$

где C_V - удельная теплоемкость газа при постоянном объеме.

10. Рассмотрим, как зависят коэффициенты переноса в идеальных газах от давления и температуры. Из молекулярно-кинетической теории идеального газа известно, что средняя скорость теплового движе-

ния равна $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{m\pi}}$, средняя длина свободного пробега $\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma}$,

плотность $\rho = \frac{M}{V} = \frac{p\mu}{RT}$, удельная теплоемкость

$$C_V = \frac{iR}{2\mu}.$$

Таким образом,

$$\bar{v} \approx \sqrt{T}, \bar{v} \neq f(p)$$

$$\bar{\lambda} \neq f(T), \bar{\lambda} \sim \frac{1}{p}$$

$$\rho \neq f(T), \rho \sim p$$

$$C_V \neq f(T), C_V \neq f(p)$$

В приведенной ниже таблице указано как коэффициенты переноса зависят от T и p .

Коэффициент	$f(T)$	$f(p)$
$D = \frac{1}{3}\bar{v}\bar{\lambda}$	$\sim \sqrt{T}$	$\sim \frac{1}{p}$
$\eta = \frac{1}{3}\bar{v}\bar{\lambda}\rho$	$\sim \sqrt{T}$	не зависит
$\kappa = \frac{1}{3}\bar{v}\bar{\lambda}\rho C_V$	$\sim \sqrt{T}$	не зависит

То, что коэффициенты вязкости и теплопроводности не зависят от давления, объясняется просто. Чем выше давление газа, тем больше его плотность и, следовательно, тем большее число молекул участвует в переносе импульса и энергии. Но каждая молекула при этом переносит присущие ей импульс и энергию на соответственно меньшее расстояние. В результате оба эффекта взаимно компенсируются.

11. Рассмотренная выше теория процессов переноса является весьма приближенной.

Приближение основано на предположении, что, несмотря на неоднородное состояние газа, распределение молекул по скоростям в любом месте является равновесным, максвелловским. Также не учитывались силы межмолекулярного взаимодействия, тройные и более сложные столкновения.

Опыт показывает, что удовлетворительное согласие измеренных коэффициентов переноса с полученными теоретически наблюдается лишь при небольших градиентах величин, определяющих перенос, и в не слишком плотных и не слишком разреженных газах (в условиях вакуума формулы (11.9) – (11.11) вообще не применимы).

РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

Разреженные реальные газы при не слишком низких температурах с достаточной степенью точности подчиняются законам идеальных газов, в частности закону Менделеева-Клапейрона:

$$pV = \frac{M}{\mu} RT.$$

С повышением давления и понижением температуры реальные газы обнаруживают заметные отступления от законов идеальных газов. На рис.19 изображены экспериментальные кривые зависимости произведения pV от давления p при $T=const$ для водорода и азота и для сравнения приведена теоретическая кривая для идеального газа.

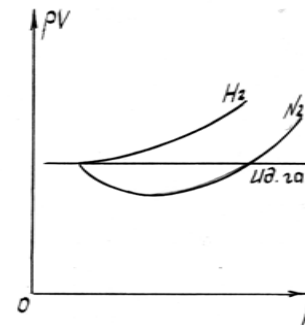


Рис.19

Как видно из рисунка, при некотором давлении начинается заметное отступление от кривой идеального газа (при давлении $p = 10 \text{ атм}$ это отступление не превышает одного процента, но при давлении $p = 1000 \text{ атм}$ оно уже составляет около 100%).

Молекулярно-кинетическая теория идеального газа не объясняет этой закономерности. Не объясняет она и некоторых других опытных фактов: изменения температуры газа при расширении в вакуум, переход газов в жидкое состояние и др.

Попытаемся в какой-то степени учесть взаимодействие молекул на расстоянии.

12 СИЛЫ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И АГРЕГАТНЫЕ СОСТОЯНИЯ

Атомы и молекулы вещества – сложные системы движущихся заряженных частиц, между которыми действуют силы притяжения и отталкивания электрического происхождения.

Силы межмолекулярного взаимодействия - короткодействующие. Они становятся пренебрежительно малыми уже на расстояниях порядка трех - четырех диаметров молекулы, причем силы отталкивания убывают с расстоянием быстрее, чем силы притяжения.

Рассмотрим две произвольные молекулы 1 и 2. Проведем через центры молекул ось r в направлении от первой молекулы ко второй (рис.20, а) и спроектируем на эту ось силы $\vec{F}_{прит}$ и $\vec{F}_{оттал}$, действующие на молекулу 2. Проекция силы притяжения получается отрицательной, проекция силы отталкивания - положительная. На рис.20, б изображены графики зависимости этих проекций от расстояния между молекулами.

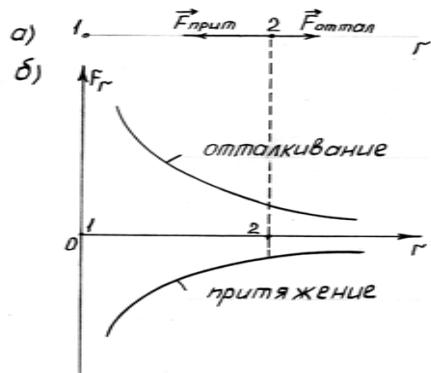


Рис.20

На рис.21а изображен график проекций на ось r результирующей силы действующей на молекулу 2.

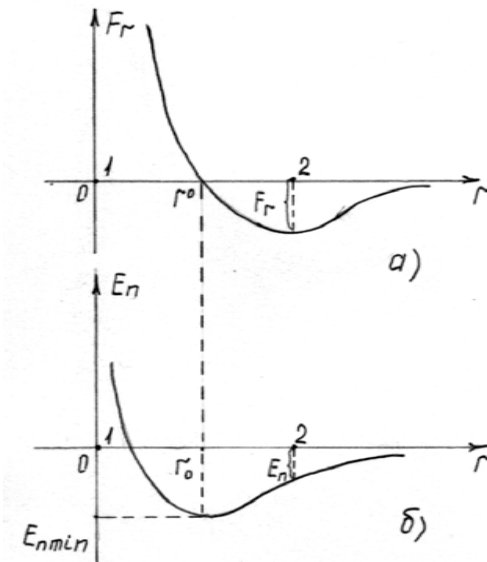


Рис.21

Как видно из графика, между молекулами на малых расстояниях (меньших некоторого характерного для данного типа молекул расстояния r_0) преобладают силы отталкивания, на больших (превышающих r_0) – силы притяжения; на расстоянии r_0 силы отталкивания и притяжения равны.

Силы межмолекулярного взаимодействия – консервативные силы. Эти силы обуславливают наличие взаимной потенциальной энергии, график которой для двух молекул представлен на рис.21,б (график построен в предположении, что взаимная потенциальная энергия молекул, отстоящих друг от друга на бесконечно большом расстоянии, равна нулю). Расстоянию r_0 соответствует минимум потенциальной энергии и равновесное положение молекул. На расстоянии r_0 друг от друга располагались бы молекулы в отсутствие теплового движения – при $T=0$. Глубина потенциальной ямы $|E_{nmin}|$ - определяет ту энергию (кинетическую), которую необходимо сообщить молекулам, находя-

щимся в равновесии, чтобы они смогли удалиться друг от друга на бесконечно большое расстояние.

При $T \neq 0$ молекулы обладают и потенциальной, и кинетической энергией. Агрегатное состояние и характер теплового движения атомов и молекул вещества зависят от соотношения между средней кинетической энергией теплового движения \bar{E}_K и абсолютной величиной $E_{n\min}$.

1) $E_K \ll |E_{n\min}|$ (полная энергия взаимодействующих молекул отрицательна) – *твердое кристаллическое состояние*. Тепловое движение молекул проявляется в малых колебаниях около положений равновесия, амплитуда которых зависит от полной энергии. Обладая энергией E (рис.22), молекулы не могут удалиться друг от друга на расстояние, большее r_2 , и сблизиться на расстояние, меньшее r_1 (удалившись друг от друга на расстояние r_2 , молекулы израсходуют весь запас кинетической энергии на работу против сил притяжения, сблизившись на расстояние r_1 , они отдадут эту энергию, совершая работу против сил отталкивания). Совокупность равновесных положений молекул (атомов, ионов) образуют кристаллическую решетку.

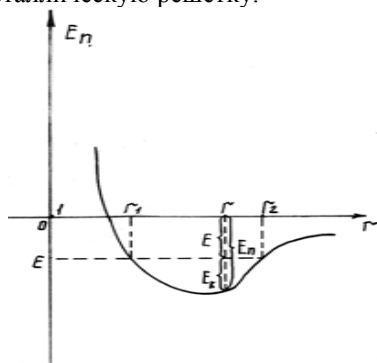


Рис.22

2) $E_K \gg |E_{n\min}|$ (полная энергия E положительна) – *газообразное состояние*. Кинетическая энергия теплового движения столь велика по сравнению с $|E_{n\min}|$, что ее более чем достаточно для того, чтобы разорвать связи между молекулами, перевести их в почти свободное состояние. Удаляясь друг от друга, молекулы легко преодоле-

вают силы притяжения, благодаря чему газ всегда занимает весь предоставленный ему объем.

Рассмотрим процесс столкновения молекул. Полная энергия двух сталкивающихся молекул $E = E_K + E_n = const$. Если сближение начинается с расстояний $r > r_0$, то первоначально преобладают силы притяжения. Кинетическая энергия молекул растет, потенциальная уменьшается (рис.23).

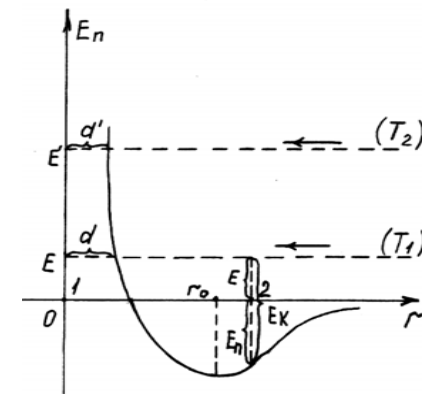


Рис.23

На расстоянии r_0 кинетическая энергия достигает максимума, потенциальная – минимума. Продолжая движение, молекулы преодолевают силы отталкивания. В момент, когда вся кинетическая энергия превращается в потенциальную, молекулы сближаются на некоторое минимальное расстояние d (при температуре T_1), называемое эффективным диаметром молекул. После этого мгновения молекулы начинают удаляться друг от друга. Если сталкивающиеся молекулы обладают большим запасом полной энергии E' (при более высокой температуре T_2), то расстояние d' , на которое они сблизятся, будет еще меньше. Таким образом, эффективный диаметр зависит от энергии молекул, а, следовательно, от температуры. С повышением температуры эффективный диаметр молекул уменьшается.

13 УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ РЕАЛЬНОГО ГАЗА ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

1. Чтобы получить уравнение состояния реального газа, необходимо внести в уравнение состояния идеального газа поправки на силы межмолекулярного взаимодействия.

2. Поправка на собственный объем молекул (учет сил отталкивания).

В уравнении состояния идеального газа (для моля)

$$p(V) = RT$$

(V) есть объем пространства, доступный для движения всей совокупности молекул. В реальном газе этот объем меньше (V) на некоторую величину v (называемую недоступным объемом), вследствие того, что молекулы имеют вполне определенный собственный объем. Для подсчета этого недоступного объема будем полагать, что имеют место только парные столкновения молекул (вероятность столкновения трех и более молекул при обычных плотностях газов крайне мала). Сталкиваясь, две молекулы сближаются на расстояние d , равное эффективному диаметру (рис.24).

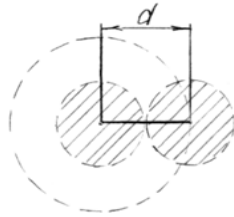


Рис.24

Для центров обеих молекул недоступным является объем сферы радиуса d , т.е. объем, превышающий объем одной молекулы в восемь раз (объем

недоступной сферы $V_{сф} = \frac{4}{3}\pi d^3$, объем молекулы

$V_{мал} = \frac{4}{3}\pi\left(\frac{d}{2}\right)^3$. Откуда $\frac{V_{сф}}{V_{мал}} = 8$. В расчете на одну молекулу не-

доступным оказывается объем, равный учетверенному объему одной молекулы; для всех молекул, имеющих в моле, - учетверенному собственному объему молекул $(V)_{собств}$, т.е. $v = 4(V)_{собств}$ (13.1)

Учет размеров молекул означает, по существу учет сил отталкивания. Поэтому в дальнейшем поправку на собственный объем молекул мы будем трактовать как поправку на силы отталкивания.

Таким образом, уравнение состояния, учитывающее силы отталкивания, для одного моля газа имеет вид

$$p[(V) - \epsilon] = RT \quad (13.2)$$

3. *Поправка на внутреннее давление* (учет сил притяжения). Силы притяжения, действующие между молекулами реального газа, ослабляют силу ударов молекул о стенки сосуда и тем самым уменьшают давление газа на стенки на некоторую величину p_i

Давление в газе, обусловленное силами межмолекулярного притяжения, называется внутренним.

Полное давление в газе складывается из давления на газ стенок сосуда p и внутреннего давления p_i : $p + p_i$

Оценим величину давления p_i . Результирующая сила, действующая на молекулу, находящуюся внутри газа, в среднем равна нулю. Результирующая сила, действующая на молекулу близи стенки сосуда, направлена внутрь газа (рис.25)

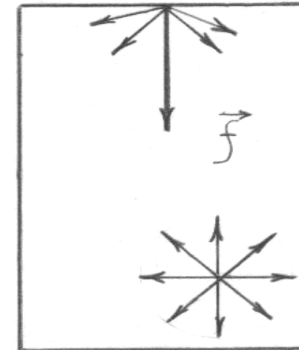


Рис.25

Назовем сферой молекулярного действия сферу радиуса r , где r - расстояние, начиная с которого силами притяжения между молекулами можно пренебречь. Выделим около стенки сосуда с газом два слоя толщиной, равной радиусу сферы молекулярного действия (рис.26). Внутреннее давление обусловлено притяжением молекул слоя 1 моле-

кулами слоя 2. Опишем около произвольной молекулы слоя 1 сферу молекулярного действия (см. рис.26). На эту молекулу со стороны молекул слоя 2, находящихся в заштрихованном шаровом сегменте действует сила \vec{f}_i , направленная внутрь газа. Эта сила пропорциональна объему сегмента и концентрации молекул в слое 2. Действие сил, подобных \vec{f}_i , испытывают все молекулы, находящиеся в слое 1.

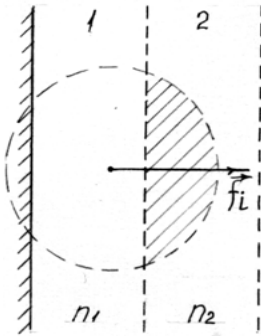


Рис.26

Число этих молекул пропорционально концентрации молекул в слое 1. Следовательно, сила притяжения слоя 1 к слою 2, а значит и внутренне давление p_i , пропорционально концентрации молекул в слоях 1 и 2:

$$p_i \approx n_1 n_2$$

Пренебрегая небольшим различием концентраций n_1 и n_2 ($n_1 < n_2$ вследствие того, что силы, действующие в слое 1, втягивают некоторое количество молекул внутрь газа), можно считать, что

$$p_i \approx n^2$$

где n - средняя концентрация молекул в газе.

Для моля газа $n = \frac{N_0}{(V)}$, где N_0 - число Авогадро, (V) - объем моля

газа. Следовательно, $p_i \approx \frac{N_0^2}{(V)^2}$ или, вводя коэффициент пропорциональности a ,

$$p_i = \frac{a}{(V)^2}. \quad (13.3)$$

Таким образом, уравнение состояния реального газа с учетом поправок a и b для одного моля имеет следующий вид:

$$\left[p + \frac{a}{(V)^2} \right] [(V) - b] = RT \quad (13.4)$$

Для произвольной массы газа:

$$\left[p + \frac{m^2}{M^2} \frac{a}{V^2} \right] \left[V - \frac{m}{M} b \right] = \frac{m}{M} RT. \quad (13.5)$$

Для перехода от (13.4) к (13.5) достаточно произвести замену

$(V) = \frac{V}{\frac{m}{M}}$, где V - объем произвольной массы газа, $\frac{m}{M}$ - число молей).

Уравнение (13.4) получено Ван-дер-Ваальсом (Голландия). Оно более точно, чем уравнение Менделеева - Клайпейрона, описывает состояние газов. Но и это уравнение – приближенное. Более точное совпадение с опытом дают другие уравнения.

14 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИЗОТЕРМЫ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

1. Изотермы идеального газа на диаграмме p, V имеют вид равнобоких гипербол, асимптотами для которых служат оси p и V (рис.27).

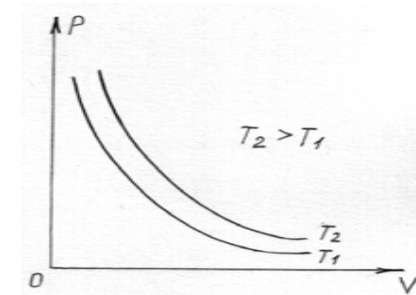


Рис.27

2. Рассмотрим теоретические изотермы реального газа, описываемые уравнением Ван-дер-Ваальса: $\left[p + \frac{a}{(V)^2} \right] [(V) - \epsilon] = RT$.

Приведем обе части уравнения к общему знаменателю, раскроем скобки и сгруппируем члены по степеням (V) (при этом вместо (V) будем писать просто V):

$$pV^3 - (p\epsilon + RT)V^2 + aV - a\epsilon = 0.$$

Разделим на p :

$$V^3 - \left(\epsilon + \frac{RT}{p} \right) V^2 + \frac{a}{p} V - \frac{a\epsilon}{p} = 0. \quad (14.1)$$

Получено уравнение третьей степени относительно V . Левая часть (14.1) при заданных значениях p и T обращается в нуль при трех значениях $V: V_1, V_2, V_3$.

Из элементарной алгебры известно, что из этих трех корней либо все три, либо один корень – вещественные (имеют физический смысл).

На рис.28 изображены теоретические изотермы Ван-дер-Ваальса для некоторых значений температуры. При высоких температурах эти изотермы мало отличаются от изотерм идеального газа. При более низких температурах на изотермах появляются “завитки”, углубляющиеся по мере понижения температуры.

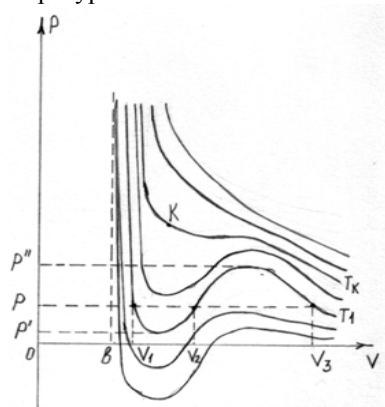


Рис.28

Рассмотрим, к примеру, изотерму, соответствующую температуре T_1 . При этой температуре для давлений, лежащих в интервале от p' до p'' , все три корня вещественные (давлению p соответствуют три разных объема: V_1, V_2, V_3); при $p < p'$ и $p > p''$ - один вещественный корень; при $p = p'$ - три вещественных корня, причем два из них одинаковы ($V_1 = V_2$); наконец, при $p = p''$ - три вещественных корня, из них $V_2 = V_3$.

При повышении температуры максимум и минимум на завитке изотерм Ван - дер - Ваальса сближаются и при некоторой температуре сливаются в одну точку перегиба K , называемую критической (рис.28). Точке K соответствует состояние вещества, характеризующееся критическими параметрами: T_K, p_K, V_K .

В точке перегиба первая и вторая производные от p по V равны нулю:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0, \quad (14.2)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0. \quad (14.3)$$

Из условий (14.2) - (14.3) можно найти связь критических параметров с поправками Ван-дер-Ваальса. Выразим из уравнения Ван – дер - Ваальса давление:

$$p = \frac{RT}{V - \epsilon} - \frac{a}{V^2}. \quad (14.4)$$

Найдем первую и вторую производные от этого выражения по V :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(V - \epsilon)^2} + \frac{2a}{V^3},$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = \frac{2RT}{(V - \epsilon)^3} - \frac{6a}{V^4}.$$

В критической точке, т. е. при $V = V_K$ и $T = T_K$ эти выражения обращаются в нуль:

$$-\frac{RT_K}{(V_K - \epsilon)^2} + \frac{2a}{V_K^3} = 0, \quad (14.5)$$

$$\frac{2RT_K}{(V_K - \epsilon)^3} - \frac{6a}{V_K^4} = 0. \quad (14.6)$$

Из этих уравнений находим, что

$$V_K = 3\epsilon. \quad (14.7)$$

Подставим (14.7) в (14.5):

$$-\frac{RT_K}{(3\epsilon - \epsilon)^2} + \frac{2a}{27\epsilon^3} = 0,$$

откуда

$$T_K = \frac{8a}{27R\epsilon}. \quad (14.8)$$

Подстановка выражений (14.7) и (14.8) в (14.4) дает:

$$p_K = \frac{a}{27\epsilon^2}. \quad (14.9)$$

15 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИЗОТЕРМЫ РЕАЛЬНОГО ГАЗА. КРИТИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ

1. Медленное (почти изотермическое) сжатие ненасыщенного пара какого – либо вещества в цилиндре с поршнем (рис.29) позволяет получить опытную изотерму реального газа, рис.30 (первые опытные изотермы получены Эндрусом).

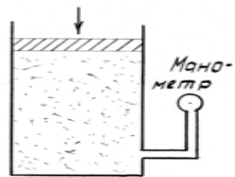


Рис.29

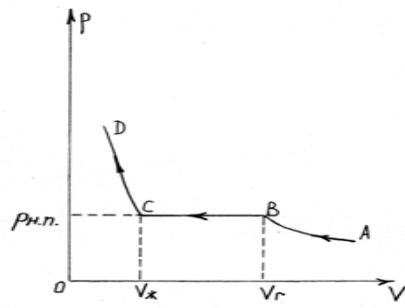


Рис.30

Экспериментальная изотерма состоит из трех ветвей. AB - переход пара из ненасыщенного состояния в насыщенное (насыщенный пар – пар, находящийся в динамическом равновесии со своей жидкостью). Ход этой ветви удовлетворительно согласуется с уравнением Ван-дер-Ваальса. BC - конденсация пара. Происходит при неизменном давлении $P_{н.п.}$, равном давлению насыщенного пара при данной температуре. Вещество существует в двухфазном состоянии – жидком и парообразном. (Фаза – физически и химически однородная часть неоднородной системы, отделенная от других частей поверхностью раздела. Различные агрегатные состояния вещества – разные фазы этого вещества). По достижении объема $V_{ж}$ (точка C) весь пар превращается в жидкость. Ход ветви BC уравнению Ван-дер-Ваальса не подчиняется. CD - жидкое состояние. Давление при сжатии резко возрастает. Ход ветви снова удовлетворительно согласуется с уравнением Ван-дер-Ваальса.

2. При повышении температуры горизонтальный участок экспериментальных изотерм сокращается, стягиваясь в критическую точку при критической температуре (рис.31)

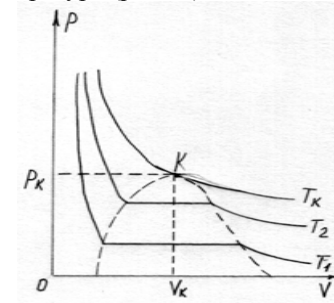


Рис.31

Критическое состояние вещества – состояние, при котором исчезает всякое различие между жидкостью и ее насыщенным паром. Оно характеризуется следующими особенностями:

- а) плотности жидкости и ее насыщенного пара одинаковы;
- б) исчезают силы поверхностного натяжения (исчезает мениск);
- в) теплота парообразования равна нулю;
- г) давление насыщенного пара данного вещества не может быть больше критического давления этого вещества;
- д) объем вещества в жидком состоянии не может быть больше критического объема этого вещества

е) при температурах выше критической вещество может существовать только в газообразном состоянии и никаким изотермическим сжатием его невозможно перевести в жидкое состояние.

Критическое состояние вещества детально изучено киевской школой физиков, возглавляемой Авенариусом.

Примеры критических параметров

Вещество	$T_K, ^\circ K$	$p_{K, атм}$	$(V_K), M^3$
Азот	126	33,5	90,3
Вода	647	218,0	55,0
Углекислота	304	730	98,2

3. Если через крайние точки горизонтальных участков изотерм провести линию (рис.31), то получится колоколообразная кривая.

Эта кривая вместе с участком критической изотермы, лежащим слева от критической точки, делит диаграмму p, V на три области: область жидких состояний (I, рис.32), область газообразных состояний (II, рис. 32) и область двухфазных состояний (III, рис.32).

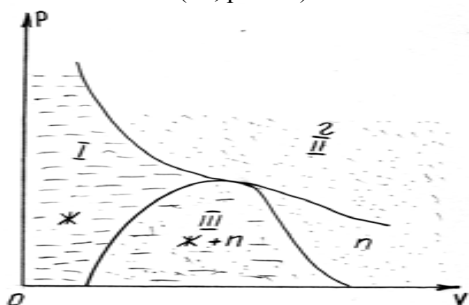


Рис.32

Таким образом, вместо S-образного завитка на экспериментальной изотерме появляется горизонтальный участок.

Соблюдая должные предосторожности, можно получить состояния, соответствующие начальным участкам завитка (участки BE и CF на рис. 33).

Эти участки малоустойчивых, метастабильных состояний:

BE – пересыщенный пар,

CF – перегретая жидкость.

Рассмотрим условия реализации метастабильных состояний.

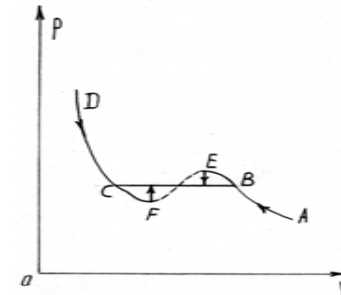


Рис.33

Пересыщенный пар. Конденсация насыщенных паров требует наличия центров конденсации, роль которых могут играть пылинки, ионы, капельки других жидкостей. Центры конденсации являются теми “третьими телами”, которые поглощают избыточную энергию, выделяющуюся при объединении молекул в капельки жидкости. Если такие центры отсутствуют, то пар может находиться в состояниях, при которых его давление превышает давление насыщенных паров при этой температуре. При появлении центров конденсации пересыщенный пар конденсируется.

Пересыщенный пар нельзя получить из насыщенного пара ни путем изотермического, ни путем адиабатического сжатия (в первом случае пар будет успевать диффундировать к стенкам сосуда и конденсироваться на них; во втором – пар нагреется и из насыщенного состояния перейдет в ненасыщенное). Пересыщенный пар можно получить посредством адиабатического расширения.

Перегретая жидкость. Процесс парообразования в толще жидкости (кипение) требует наличие центров парообразования. Роль этих центров могут играть пылинки, пузырьки растворенных в жидкости газов и т. д. Путем очистки и обезгаживания жидкости и стенок сосуда можно добиться практического отсутствия в ней центров парообразования. При нагревании такую жидкость можно перегреть, т.е. довести до температуры выше точки кипения. Перегретая жидкость мгновенно закипает при появлении в ней центров парообразования.

Состояния, соответствующие участку FE (рис.33), абсолютно неустойчивы и никогда не реализуются.

16 ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ РЕАЛЬНОГО ГАЗА

1. Внутренняя энергия реального газа складывается из кинетической энергии хаотического движения молекул U_K и потенциальной энергии их взаимодействия U_n :

$$U = U_K + U_n \quad (16.1)$$

Кинетическая энергия молекул, содержащихся в одном моле газа, равна:

$$U_K = \frac{i}{2}RT = (C_V)T, \quad (16.2)$$

где (C_V) - молярная теплоемкость при постоянном объеме.

Найдем выражение для U_n . При расширении реального газа силы притяжения совершают работу:

$$\delta A = -p_i d(V) = -\frac{a}{(V)^2} d(V) \quad (16.3)$$

где $p_i = \frac{a}{(V)^2}$ - внутреннее давление; круглые скобки символ молярного объема. (Учитываем только силы притяжения, так как на тех средних расстояниях, на которых обычно находятся молекулы реального газа, силы отталкивания малы по сравнению с силами притяжения.)

Работа консервативных сил притяжения равна убыли потенциальной энергии газа:

$$-dU_n = \delta A$$

или, учитывая (16.3),

$$-dU_n = -\frac{a}{(V)^2} d(V).$$

Приращение потенциальной энергии равно ее убыли, взятой со знаком минус,

$$dU_n = \frac{a}{(V)^2} d(V)$$

Проинтегрируем это выражение:

$$U_n = \int \frac{a}{(V)^2} d(V) = -\frac{a}{(V)} + C.$$

Константу интегрирования C выберем так, чтобы при $(V) \rightarrow \infty$
 $U_n \rightarrow 0$, т.е. $C = 0$.

Тогда
$$U_n = -\frac{a}{(V)} \quad (16.4)$$

Таким образом, внутренняя энергия реального газа равна

$$U = (C_V)T - \frac{a}{(V)} \quad (16.5)$$

В отличие от внутренней энергии идеального газа, внутренняя энергия реального газа зависит не только от температуры, но и от объема.

17 ЭФФЕКТ ДЖОУЛЯ - ТОМСОНА

1. При расширении реального газа в пустоту в адиабатических условиях температура газа должна понижаться (эффект Джоуля).

Действительно, если $\delta Q = 0$ и $\delta A = 0$, то по первому началу термодинамики $dU = 0$ и, следовательно, $U_1 = U_2 = const$.

Но
$$U_1 = (C_V)T_1 - \frac{a}{(V_1)}, U_2 = (C_V)T_2 - \frac{a}{(V_2)},$$

где T_1 и (V_1) - температура и объем газа до расширения,
 T_2 и (V_2) - температура и объем газа после расширения.

Приравняв правые части этих выражений, получим:

$$T_2 - T_1 = \frac{a}{(C_V)} \left[\frac{1}{(V_2)} - \frac{1}{(V_1)} \right]. \quad (17.1)$$

При расширении $(V_2) > (V_1)$, следовательно, $T_2 < T_1$.

2. Первые попытки обнаружить изменение температуры реального газа при адиабатическом расширении в вакуум (Гей – Люссак, 1803; Джоуль, 1843) оказались неудачными. Изменение температуры в опытах было небольшим и оказалось за пределами точности измерений.

3. Позднее (1852-1862) опыты были повторены Джоулем и Томсоном (Кельвином) в ином варианте и увенчались успехом.

В опытах Джоуля - Томсона теплоизолированный газ подвергался дросселированию. *Дросселирование* – стационарный переход газа от одного давления p_1 к другому - p_2 ($p_2 < p_1$) через препятствие, создающее большое трение. Роль такого препятствия может играть пористая перегородка. Джоуль и Томсон обнаружили, что после дросселирования температура газа изменяется. В зависимости от условий опыта и природы газа изменение температуры ΔT имеет тот или иной знак.

Изменение температуры реального газа при его адиабатическом дросселировании называется эффектом Джоуля – Томсона.

Если температура газа понижается ($\Delta T < 0$), эффект считается положительным; если повышается ($\Delta T > 0$) - отрицательным. Эффект может быть нулевым $\Delta T = 0$.

Схема опыта Джоуля – Томсона изображена на рис. 34.

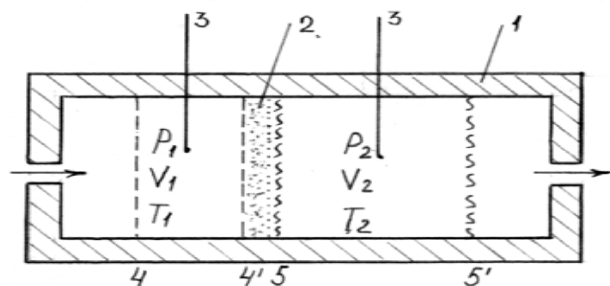


Рис.34

В теплоизолированной трубке 1 с пористой перегородкой 2 создавался стационарный поток газа с весьма небольшой скоростью течения. Слева от перегородки поддерживалось неизменное давление p_1 , справа – p_2 ($p_2 < p_1$). Термометрами 3 измерялась температура газа до и после прохождения через перегородку.

Рассмотрим теорию эффекта Джоуля – Томсона.

Выделим слева от перегородки произвольную порцию газа (на рисунке она ограничена сечениями 4 и 4') и подождем, пока она вся просочится через перегородку. Начальные параметры этой порции p_1, V_1, T_1 , конечные - p_2, V_2, T_2 (на рисунке объем V_2 , занимаемый этой частью газа после дросселирования, ограничен сечениями 5 и 5').

Запишем для рассматриваемой порции газа первое начало термодинамики:

$$Q_{12} = \Delta U + A_{12}.$$

По условию $Q_{12} = 0$, следовательно,

$$U_2 - U_1 = -A_{12}, \quad (17.2)$$

где A_{12} - работа газа.

Слева от перегородки газ изобарически (при p_1) сжимается от начального объема V_1 до конечного, равного нулю. Следовательно, работа газа равна $A'_{12} = p_1(0 - V_1) = -p_1V_1$.

Справа от перегородки газ изобарически (при p_2) расширяется от начального объема, равного нулю, до конечного объема V_2 . Следовательно, работа газа равна $A''_{12} = p_2(V_2 - 0) = p_2V_2$

Полная работа газа равна

$$A_{12} = A'_{12} + A''_{12} = p_2V_2 - p_1V_1 \quad (17.3)$$

Подставив (17.3) в (17.2), получим:

$$U_2 - U_1 = -(p_2V_2 - p_1V_1) = p_1V_1 - p_2V_2$$

$$\text{или} \quad U_1 + p_1V_1 = U_2 + p_2V_2. \quad (17.4)$$

Таким образом, при адиабатическом дросселировании сохраняется неизменной не внутренняя энергия газа, а величина

$$H = U + pV, \text{ называемая энтальпией.}$$

Можно считать, что в начальном состоянии газ является Ван-дер-Ваальсовским, в конечном – идеальным (после дросселирования газ становится достаточно разреженным). Тогда для одного моля газа:

$$U_1 = (C_v)T_1 - \frac{a}{(V_1)},$$

$$p_1 = \frac{RT_1}{(V_1) - b} - \frac{a}{(V_1)^2} \quad (\text{из уравнения Ван-дер-Ваальса}),$$

$$U_2 = (C_v)T_2$$

$$p_2 = \frac{RT_2}{(V_2)} \quad (\text{из уравнения состояния идеального газа}).$$

Подставим все эти выражения в (17.4)

$$(C_V)T_1 - \frac{a}{(V_1)} + \frac{RT_1(V_1)}{(V_1) - \epsilon} - \frac{a}{(V_1)} = (C_V)T_2 + RT_2$$

Преобразуем третье слагаемое следующим образом:

$$\frac{RT_1(V_1)}{(V_1) - \epsilon} = \frac{RT_1[(V_1) - \epsilon + \epsilon]}{(V_1) - \epsilon} = RT_1 + \frac{RT_1\epsilon}{(V_1) - \epsilon}.$$

Учитывая это преобразование, получим:

$$\Delta T = T_2 - T_1 = \frac{1}{(C_V) + R} \left[\frac{RT_1\epsilon}{(V_1) - \epsilon} - \frac{2a}{(V_1)} \right]. \quad (17.5)$$

Знак ΔT зависит от природы газа (поправок a и ϵ) и от соотношения начального объема (V_1) и температуры газа T_1 . Нулевой эффект ($\Delta T = 0$) имеет место, когда выражение стоящее в квадратных скобках равно нулю:

$$\frac{RT_1\epsilon}{(V_1) - \epsilon} - \frac{2a}{(V_1)} = 0,$$

Откуда

$$T_1 = \frac{2a[(V_1) - \epsilon]}{R\epsilon(V_1)}. \quad (17.6)$$

График этого уравнения изображен на рис.35 и называется кривой инверсии.

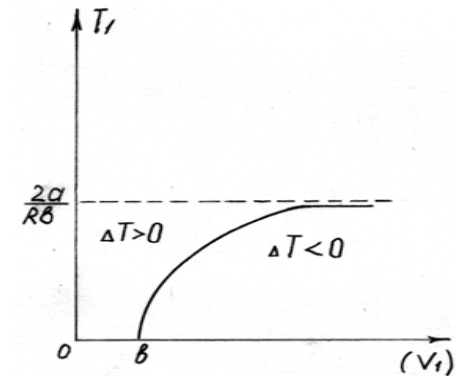


Рис.35

Точки, лежащие выше графика, определяют значения T_1 и (V_1) при которых $\Delta T > 0$; точки, лежащие ниже графика - значения T_1 и (V_1) , при которых $\Delta T < 0$.

Асимптота $\frac{2a}{R\epsilon}$ определяет так называемую *температуру инверсии*, т.е. температуру, выше которой знакопеременный эффект Джоуля-Томсона невозможен. При $T_1 > \frac{2a}{R\epsilon}$ эффект будет только отрицательным ($\Delta T > 0$).

Температура инверсии для водорода составляет $200^\circ K$, для кислорода $1063^\circ K$, для углекислого газа $2073^\circ K$

Из формулы (17.5) видно, что при данном начальном объеме (V_1) ΔT линейно растет с увеличением T_1 (рис.36).

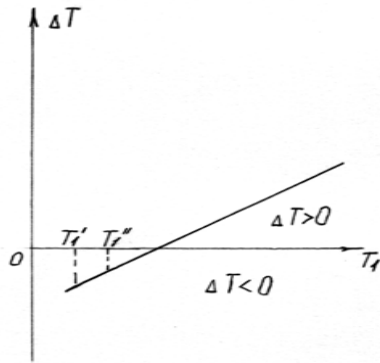


Рис.36

Охлаждение газа будет тем больше, чем ниже его начальная температура (сравните ΔT для T_1'' и T_1').

Эффект Джоуля-Томсона является неоспоримым доказательством существования в реальных газах сил межмолекулярного взаимодействия. В идеальных газах этот эффект отсутствует.

Процесс адиабатического дросселирования является одним из основных методов получения низких температур в современной криогенной технике.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Савельев И. В. Курс общей физики.- М.: Наука,1989. Т.1
Зисман Г. А., Годес О. М. Курс общей физики. – М.:Наука,1971. Т.1.
Детлаф А. А., Яворский Б. М. Курс физики – М.: Высш.шк.,1989.Т.1

О Г Л А В Л Е Н И Е

ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ.....	3
1 Работа и теплопередача	3
2 Первое начало термодинамики.....	8
3 Степени свободы системы. Распределение энергии хаотического движения по степеням свободы молекул.....	11
4 Внутренняя энергия идеального газа.....	14
5 Теплоемкость.....	14
ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ.....	15
6 Обратимые и необратимые процессы.....	15
7 Микро – и макросостояние системы. Термодинамическая вероятность. Статистическое толкование необратимости..	17
8 Энтропия.....	22
9 Второе начало термодинамики.....	25
10 Примеры применения первого и второго начала термодинамики к некоторым физическим задачам.....	31
ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА В ГАЗАХ.....	41
11 Диффузия, внутреннее трение, теплопроводность.....	41
РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ.....	50
12 Силы межмолекулярного взаимодействия и агрегатные состояния.....	51
13 Уравнение состояния реального газа Ван-дер-Ваальса...	54
14 Теоретические изотермы Ван-дер-Ваальса.....	58
15 Экспериментальные изотермы реального газа. Критическое состояние.....	61
16 Внутренняя энергия реального газа.....	65
17 Эффект Джоуля-Томсона.....	66
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	71

Учебное издание

ФИЗИКА

НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

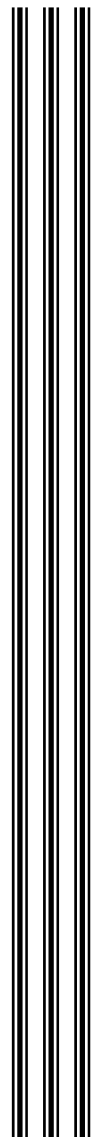
Конспект лекций

Автор-составитель
БАРСУКОВ Владимир Иванович

Подписано к печати 18.04.2006

Формат 60x84/16 Бумага офсетная. Печать офсетная
Гарнитура Times New Roman Объем 4,6 усл.печ.л., 3,8 уч.изд.
Тираж 50 экз.

Отпечатано с готового оригинал-макета
ООО <<Профи-Сервис>>



ФИЗИКА

**НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ
РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ**

Тамбов 2006