

Г.А. Миронова, Н.Н. Брандт, А.М. Салецкий

**МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА
И ТЕРМОДИНАМИКА.
МЕТОДИКА РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ**

*Допущено УМО по классическому университетскому образованию РФ
в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по направлению 010700.62 «Физика»
и по специальности 010701.65 «Физика»*



Москва
Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова
2011

УДК 536
ББК 22.36
М 63

Г.А. Миронова, Н.Н. Брандт, А.М. Салецкий. **Молекулярная физика и термодинамика. Методика решения задач** / Учебное пособие. М.: Физический факультет МГУ, 2011. 376 с.
ISBN 978-5-8279-0095-5

Учебное пособие по решению задач молекулярной физики написано на основании многолетнего опыта проведения занятий по физике на физическом факультете МГУ и является составной частью серии учебно-методических разработок кафедры общей физики физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. В пособии рассматриваются в первую очередь наиболее характерные и типичные задачи. С этой целью наряду с оригинальными задачами были использованы формулировки условий задач из существующих учебников, задачников и учебных пособий, которые подвергались существенному исправлению и доработке.

Содержание пособия разделено на главы, с максимальной привязкой к действующему тематическому плану семинаров по молекулярной физике и термодинамике. Каждая глава включает в себя теоретический материал, примеры решения задач, а также задачи для самостоятельного решения.

Настоящее пособие предназначено для студентов высших учебных заведений и имеет целью помочь им овладеть основными методами и приобрести навыки решения задач молекулярной физики и термодинамики.

Рецензенты: д.ф.-м.н., профессор В.А. Макаров
д.ф.-м.н., профессор А.В. Уваров

ISBN 978-5-8279-0095-5

© Физический факультет МГУ
им. М.В. Ломоносова, 2011 г.
© Коллектив авторов, 2011 г.

**К читателям серии пособий
«УНИВЕРСИТЕТСКИЙ КУРС ОБЩЕЙ ФИЗИКИ»**

На кафедре общей физики физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова создан и готовится к изданию «Университетский курс общей физики», предназначенный для студентов физических специальностей вузов.

Курс охватывает четыре раздела: «Механика», «Молекулярная физика и термодинамика», «Электромагнетизм» и «Оптика». Отличительной особенностью данного курса является то, что в нем в методическом отношении осуществлено единство основных форм обучения физике: лекции, лабораторные работы и семинары. В системе университетского образования теоретический материал излагается в основном в лекционных курсах, а умение решать задачи отрабатывается на семинарских занятиях. Развитие навыков эксперимента и анализа его результатов происходит в процессе занятий в общем физическом практикуме. В связи с этим, каждый раздел курса состоит из четырех пособий: «Лекции», «Лекционный эксперимент», «Лабораторный практикум» и «Методика решения задач».

Каждая глава пособия «Лекции» содержит материал базового уровня, соответствующего программе курса, и отражает современные тенденции и технологии физического образования. Лекции по каждой теме сопровождаются демонстрацией основных физических экспериментов, описание которых представлено в пособии «Лекционный эксперимент».

Пособием, позволяющим развивать умение решать физические задачи, является «Методика решения задач», которое составлено с таким расчетом, чтобы им можно было пользоваться для самостоятельной работы. Весь материал разбит на главы. Разбор задач всех глав проводится по единой схеме, причем каждую главу можно прорабатывать независимо от других.

Неотъемлемой частью курса общей физики служит лабораторный практикум. Материалы пособия «Лабораторный практикум» достаточны для самостоятельной подготовки к выполнению работ. В связи с этим в пособии имеется как общее теоретическое введение, так и более подробное изложение теории к каждой лабораторной работе. Кроме того, в каждой работе сформулированы цель и идея эксперимента, дано описание установки и подробное изложение последовательности проведения эксперимента и обработки результатов.

Все пожелания и замечания по пособиям курса будут с благодарностью приняты и рассмотрены на кафедре общей физики физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	6
Глава 1. Основные понятия теории вероятностей. Биномиальное распределение. Распределения Пуассона и Гаусса.....	7
1.1. Теоретический материал.....	7
1.2. Задачи с решениями.....	17
1.3. Задачи для самостоятельного решения.....	45
1.4. Литература.....	47
Глава 2. Распределения Максвелла.....	48
2.1. Теоретический материал.....	48
2.2. Задачи с решениями.....	51
2.3. Задачи для самостоятельного решения.....	66
2.4. Литература.....	69
Глава 3. Распределение Больцмана.....	70
3.1. Теоретический материал.....	70
3.2. Задачи с решениями.....	70
3.3. Задачи для самостоятельного решения.....	92
3.4. Литература.....	94
Глава 4. Теорема о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы. Броуновское движение.....	95
4.1. Теоретический материал.....	95
4.2. Задачи с решениями.....	97
4.3. Задачи для самостоятельного решения.....	103
4.4. Литература.....	104
Глава 5. Первое начало термодинамики. Теплоемкость.....	105
5.1. Теоретический материал.....	105
5.2. Задачи с решениями.....	120
5.3. Задачи для самостоятельного решения.....	138
5.4. Литература.....	144
Глава 6. Энтропия. Второе и третье начала термодинамики.....	145
6.1. Теоретическое введение.....	145
6.2. Задачи с решениями.....	153
6.3. Задачи для самостоятельного решения.....	173
6.4. Литература.....	180

Глава 7. Циклические процессы. Обратимые циклы. КПД циклов	181
7.1. Теоретический материал.....	181
7.2. Задачи с решениями	185
7.3. Задачи для самостоятельного решения	203
7.4. Литература	207
Глава 8. Термодинамические потенциалы	208
8.1. Теоретический материал.....	208
8.2. Задачи с решениями	222
8.3. Задачи для самостоятельного решения	241
8.4. Литература	243
Глава 9. Реальные газы. Жидкости	244
10.1. Теоретический материал.....	244
10.2. Задачи с решениями	250
10.3. Задачи для самостоятельного решения	266
10.4. Литература	269
Глава 10. Поверхностные явления	270
11.1. Теоретический материал.....	270
11.2. Задачи с решениями	274
11.3. Задачи для самостоятельного решения	284
11.4. Литература	287
Глава 11. Эффект Джоуля – Томсона.	288
8.1. Теоретический материал.....	288
8.2. Задачи с решениями	291
8.3. Задачи для самостоятельного решения	301
8.4. Литература	302
Глава 12. Фазовые переходы	304
9.1. Теоретический материал.....	304
9.2. Задачи с решениями	314
9.3. Задачи для самостоятельного решения	331
9.4. Литература	336
Глава 13. Явления переноса	337
8.1. Теоретический материал.....	337
8.2. Задачи с решениями	345
8.3. Задачи для самостоятельного решения	372
8.4. Литература	375

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемое пособие является составной частью серии учебно-методических разработок кафедры общей физики физического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова «Университетский курс общей физики».

В основе учебного пособия лежит методика решения традиционных задач по молекулярной физике и термодинамике, разработанная для курса общей физики на физическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова. Содержание пособия разделено на тринадцать глав с максимально возможной привязкой к действующему тематическому плану семинаров по молекулярной физике и термодинамике в курсе общей физики для студентов 1-го курса. Каждая глава в пособии начинается с краткого изложения соответствующего теме теоретического материала, которое сопровождается необходимыми с методической точки зрения комментариями и пояснениями. В раздел «Задачи с решениями» в первую очередь были отобраны те задачи, ознакомление с предлагаемыми решениями которых (как и в случае с типовыми задачами) будет способствовать по мнению авторов лучшему пониманию и усвоению учебного материала. В конце каждой главы приведены формулировки задач для самостоятельного решения, а также список рекомендуемой учебной литературы.

Представленное учебное пособие прошло апробацию в течение двух лет на семинарах во всех учебных группах первого курса физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова и широко обсуждалось на кафедре общей физики. Авторы выражают благодарность сотрудникам кафедры А.В. Быкову, О.Н. Васильевой, В.А. Караваеву, Ю.А. Кокшарову, Е.А. Никаноровой, А.С. Нифанову, С.Б. Рыжикову, М.В. Семенову, Н.Е. Сырьеву за полезные обсуждения и ценные замечания. Особую признательность авторский коллектив выражает рецензентам пособия В.А. Макарову и А.В. Уварову. Авторы заранее признательны также всем, кто поспособствует улучшению в дальнейшем этого учебно-методического пособия.

Глава 1

**ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ТЕОРИИ ВЕРОЯТНОСТЕЙ.
БИНОМИАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ.
РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПУАССОНА И ГАУССА****1.1. Теоретический материал**

Элементы комбинаторики. Число перестановок из n элементов (P_n) – число способов, которыми можно расположить в ряд n элементов:

$$P_n = n! \quad (1.1)$$

Число размещений из n элементов по m (A_n^m) – число способов, которыми можно выбрать и расположить в ряд m элементов из данного множества, содержащего n различных элементов.

Число размещений A_n^m меньше числа перестановок P_n в P_{n-m} раз:

$$A_n^m = \frac{P_n}{P_{n-m}} = \frac{n!}{(n-m)!}. \quad (1.2)$$

Число сочетаний из n элементов по m (C_n^m) – число способов, которыми можно выбрать m элементов из данного множества, содержащего n одинаковых (неразличимых) элементов.

Число сочетаний C_n^m из n элементов по m :

$$C_n^m = \frac{A_n^m}{P_m} = \frac{n!}{m!(n-m)!}. \quad (1.3)$$

Случайная величина. Вероятность. Случайная величина – это величина, значение которой (результат случайного события) не может быть заранее предсказано. Существует вероятность, с которой случайная величина принимает одно из возможных значений.

Число доступных состояний N_0 случайной величины – это полное число возможных значений, которые может принимать случайная величина.

Частотная вероятность P_i какого-либо случайного события равна отношению числа благоприятных состояний N_i (из числа доступных состояний) к полному числу N_0 равновероятных доступных состояний случайной величины:

$$P_i = \frac{N_i}{N_0}. \quad (1.4)$$

Частотная вероятность удовлетворяет *условию нормировки*:

$$\sum_i P_i = \sum_i \frac{N_i}{N_0} = \frac{1}{N_0} \sum_i N_i = 1,$$

т.е.
$$\sum_i P_i = 1. \quad (1.5)$$

Сложные события. Событие, состоящее в осуществлении события или A_1 или A_2 , будем называть сложным и обозначать как $(A_1 + A_2)$, то есть

$$(A_1 + A_2) \equiv (A_1 \text{ или } A_2). \quad (1.6)$$

Событие, связанное с одновременным появлением событий A и B , обозначим как событие AB , то есть

$$(AB) \equiv (A \text{ и } B). \quad (1.7)$$

Появление события A при условии, что произошло событие B (ранее или одновременно), будем обозначать как A/B , т.е.

$$(A/B) \equiv (A \text{ при условии, что произошло } B). \quad (1.8)$$

Классификация связей между событиями. События A_1 и A_2 называются *несовместными*, если появление одного из них делает невозможным появление второго:

$$P(A_1 A_2) = 0. \quad (1.9)$$

События A и B называются *независимыми*, если появление любого из них не зависит от того, произошло другое событие или нет:

$$P(A/B) = P(A). \quad (1.10)$$

Основные теоремы для вероятностей сложных событий. Формулы сложения.

1. Вероятность суммы несовместных событий A_1 и A_2 (то есть вероятность появления или события A_1 , или A_2) равна сумме их вероятностей:

$$P(A_1 + A_2) = P(A_1) + P(A_2). \quad (1.11)$$

2. В общем случае, для любых двух событий A и B вероятность суммы этих событий (то есть вероятность появления или события A , или B) равна

$$P(A + B) = P(A) + P(B) - P(AB). \quad (1.12)$$

Первое слагаемое учитывает возможность появления события A без события B и события A , совместного с событием B (событие AB). Второе слагаемое также учитывает эту возможность (событие BA). Чтобы в вероятности $P(A$ или $B)$ дважды не учитывать события (AB), в формуле (1.12) вероятность $P(AB)$ вычитается.

Формулы умножения.

1. В общем случае вероятность появления событий (A и B) равна

$$P(AB) = P(B) \cdot P(A / B) = P(A) \cdot P(B / A). \quad (1.13)$$

2. Для независимых событий $P(A / B) = P(A)$ и

$$P(AB) = P(A) \cdot P(B). \quad (1.14)$$

Статистическая система. Микро- и макросостояния. *Статистическая система* – это совокупность большого числа частиц (атомов, молекул и т.д.), изучаемых методами статистической физики.

Простейшей статистической системой является *идеальный одноатомный газ*. Но и эта система достаточно сложна, так как каждая частица из $n \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (n – число молекул идеального газа, находящихся в одном кубическом сантиметре, при нормальных условиях: давлении $p = 1$ атм и температуре $T = 273 \text{ К}$) имеет *шесть независимых параметров*: три координаты и три компоненты импульса, например: x, y, z, p_x, p_y, p_z . Значения импульсов и координат любой частицы в произвольный момент времени невозможно предсказать точно. Поэтому все шесть параметров, опреде-

ляющих состояние молекулы, являются случайными величинами, а молекулярная система – статистической системой.

Целью анализа статистических систем является определение их макроскопических характеристик (макропараметров), таких например, как полная энергия системы, суммарное действие всех молекул на стенки сосуда, т.е. давление и др. Суммарную характеристику запишем в виде: $A(t) = \sum_{i=1}^n a_i(t)$, где $A(t)$ – значение суммар-

ной характеристики в момент времени t , $a_i(t)$ – значение этой характеристики для i -й частицы. Принципиально, что каждое слагаемое $a_i(t)$ можно было бы рассчитать на основании законов механики (при известных начальных условиях). Однако практически это сделать невозможно. Поскольку значения $a_i(t)$ зависят от большого числа факторов, то характеристики $A(t)$ и $a_i(t)$ рассматриваются как случайные величины и описываются статистически.

Статистический метод описания базируется на знании «микроскопического строения» системы. Поэтому *статистическая теория* является *микроскопической*.

Микропараметры – характеристики одной частицы статистической системы, определяющие ее состояние в этой системе.

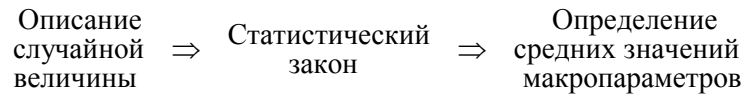
Микросостояние статистической системы – это состояние, задаваемое значениями всех случайных величин для всех частиц системы, что соответствует наиболее подробному описанию системы.

Макропараметр – величина, которая может быть определена с помощью макроскопических измерений, ее значение зависит от суммарного действия всех частиц системы.

Макросостояние – состояние системы, описанное с помощью макроскопически измеряемых параметров – макропараметров.

Функция (закон) распределения случайной величины – это функция, определяющая вероятность каждого состояния из числа доступных состояний или плотность вероятности (см. определение ниже) случайной величины.

Цель описания случайной величины – получение функции распределения случайной величины, используемой для вычисления средних значений макроскопических параметров и стандартных отклонений от средних значений:



Рассмотрим сначала такие системы, значения случайных величин в которых не связаны с энергией системы. В частности, для идеального газа к такой системе случайных величин относятся координаты частиц при условии, что газ не находится в каком-либо потенциальном поле.

Статистическое описание микроскопической случайной величины включает в себя определение всех возможных (доступных) состояний этой величины и вероятностей, с которыми она их принимает, т. е. определение закона распределения случайной величины.

Основной постулат статистической физики – постулат равной априорной вероятности: если изолированная система находится в равновесии, то ее можно обнаружить с равной вероятностью P_s в любом из доступных микросостояний:

$$P_s = \frac{1}{\Gamma_0}, \quad (1.15)$$

где Γ_0 – полное число доступных микросостояний.

Термодинамическая вероятность $\Gamma(n, m)$ макросостояния системы, состоящей из n частиц и имеющей значение макропараметра m , – число микросостояний, которыми осуществляется данное макросостояние.

Математическая вероятность макросостояния $P(n, m)$ равна отношению термодинамической вероятности $\Gamma(n, m)$ к полному числу Γ_0 доступных микросостояний системы:

$$P(n, m) = \Gamma(n, m) / \Gamma_0 = \Gamma(n, m) \cdot P_s. \quad (1.16)$$

Наиболее вероятное и среднее значения. Дисперсия и стандартное отклонение случайной величины. Наиболее вероятное значение случайной величины x_{mp} , принимающей дискретный ряд значений x_i , соответствует условию максимального значения вероятности при $x = x_{mp}$:

$$P(x_i)|_{x=x_{mp}} = P_{\max}. \quad (1.17)$$

Среднее значение любой функции $\varphi(x_i)$ от дискретной случайной величины x , принимающей значения x_i с вероятностью $P(x_i)$, вычисляется по формуле:

$$\langle \varphi(x) \rangle = \sum_i \varphi(x_i) P(x_i). \quad (1.18)$$

Дисперсия случайной величины – среднее значение квадрата отклонения случайной величины x от ее среднего значения:

$$\sigma_x^2 = \langle (\Delta x)^2 \rangle = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2, \quad (1.19)$$

где среднее значение случайной величины и среднее значение квадрата случайной величины для дискретных величин определяются согласно (1.18):

$$\langle x^2 \rangle = \sum_i x_i^2 P(x_i), \quad (1.20)$$

$$\langle x \rangle = \sum_i x_i P(x_i). \quad (1.21)$$

Стандартное отклонение случайной величины от ее среднего значения есть корень квадратный из дисперсии:

$$\sigma_x = \sqrt{\langle \Delta x^2 \rangle} = \sqrt{\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}. \quad (1.22)$$

Биномиальное распределение определяется следующей формулой:

$$P(n, m) = C_n^m p^m q^{n-m}. \quad (1.23)$$

В формуле (1.23):

$P(n, m)$ – вероятность состояния, в котором из n частиц системы m частиц находятся в благоприятных микросостояниях;

p – вероятность, с которой каждая частица находится в благоприятном состоянии;

$q = 1 - p$ – вероятность, с которой каждая частица находится в неблагоприятном состоянии (с которой частица не находится в благоприятном состоянии);

$p^m q^{n-m}$ – вероятность одного состояния системы $(m, n - m)$, в котором m частиц находятся в благоприятном состоянии, а $n - m$ частиц – в неблагоприятном. Например, первые m случайных величин имеют благоприятное значение с вероятностью p , а оставшиеся $(n - m)$ – неблагоприятное значение с вероятностью $q = 1 - p$.

C_n^m – число сочетаний из n по m , равное числу различных состояний $(m, n-m)$, вероятность каждого из которых равна $p^m q^{n-m}$.

Биномиальный закон применим для систем случайных величин:

идентичных,
независимых,
не влияющих на энергию системы,
принимающих дискретный ряд значений,
которые относительно m -макропараметра могут быть разделены на две категории значений: условно называемые благоприятными (интересующими нас) или неблагоприятными (не интересующими нас) значениями.

Среднее значение и дисперсия случайной величины, подчиняющейся биномиальному закону. Среднее значение макропараметра m

$$\langle m \rangle = np, \quad (1.24)$$

дисперсия макропараметра

$$\sigma_m^2 = \langle \Delta m^2 \rangle = npq \quad (1.25)$$

и стандартное отклонение макропараметра от его среднего значения

$$\sigma_m = \sqrt{npq}. \quad (1.26)$$

Непрерывная случайная величина. Функция плотности вероятности.

1. Вероятность того, что значение случайной величины x , принимающей непрерывный ряд значений, находится в бесконечно малом интервале значений $(x, x+dx)$, пропорциональна ширине dx этого интервала:

$$dP(x, x+dx) = f(x)dx.$$

Функция $f(x)$ описывает распределение случайной величины и называется *функцией плотности вероятности*. Она равна отношению вероятности $dP(x, x+dx)$ к величине dx :

$$f(x) = \frac{P(x, x+dx)}{dx}. \quad (1.27)$$

Вероятность $P(x_1, x_2)$ того, что значение случайной величины x находится в интервале от x_1 до x_2 , равна

$$P(x_1, x_2) = \int_{x_1}^{x_2} f(x) dx .$$

2. Условие нормировки для функции плотности вероятности (1.27):

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx = 1 . \quad (1.28)$$

Вычисление средних значений $\langle \varphi(x) \rangle$ проводится по аналогии с (1.18):

$$\langle \varphi(x) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(x) f(x) dx . \quad (1.29)$$

3. Пусть две случайные величины x и y связаны друг с другом функционально: $y = y(x)$, причем связь между ними однозначная: каждому значению x соответствует одно значение y и, наоборот, каждому y соответствует одно значение x . В этом случае вероятность $dP_x(x, x + dx) = f(x)dx$ того, что значение случайной величины x находится в интервале $(x, x + dx)$, и вероятность $dP_y(y, y + dy) = \Psi(y)dy$ того, что значение случайной величины $y = y(x)$ находится в интервале $(y, y + dy)$, одинаковы:

$$dP(y, y + dy) = dP(y(x), y(x) + dy(x)) = dP(x, x + dx) ,$$

или

$$\Psi(y)|dy| = f(x)|dx| .$$

Определения вероятности макросостояния.

1). *Эмпирическая вероятность m -макросостояния для дискретных случайных величин (частотная вероятность):*

• *Предел частоты $\nu(m) = N(m)/N_{\text{exp}}$ появления m благоприятных исходов у одной системы случайных величин при числе опытов $N_{\text{exp}} \rightarrow \infty$*

$$\lim_{N_{\text{exp}} \rightarrow \infty} \nu(m) = \lim_{N_{\text{exp}} \rightarrow \infty} \frac{N(m)}{N_{\text{exp}}} = P(m) .$$

• Предел отношения числа $N(m)$ систем с m -макропараметром к полному числу N_{sis} систем при $N_{\text{sis}} \rightarrow \infty$

$$\lim_{N_{\text{sis}} \rightarrow \infty} \frac{N(m)}{N_{\text{sis}}} = P(m).$$

2). Эмпирическая вероятность m -макросостояния для системы, состояние которой непрерывно изменяется со временем (временная вероятность):

Предел отношения времени $t(m)$ пребывания системы в m -макросостоянии ко времени наблюдения T_{exp} при $T_{\text{exp}} \rightarrow \infty$

$$\lim_{T_{\text{exp}} \rightarrow \infty} \frac{t(m)}{T_{\text{exp}}} = P(m).$$

3). Статистическая вероятность. Отношение числа $N(m)$ благоприятных состояний к числу доступных состояний Γ_0

$$\frac{N(m)}{\Gamma_0} = P(m).$$

Вероятности, соответствующие определениям пункта 1) одинаковы.

Вероятности, соответствующие определениям пунктов 1) и 2) равны друг другу на основании эргодической гипотезы.

Эргодическая гипотеза: частотное и временное определения вероятностей совпадают, а усреднение случайной величины по времени за время наблюдения $t_{\text{exp}} \rightarrow \infty$ тождественно усреднению случайной величины по ансамблю, содержащему $N_{\text{exp}} \rightarrow \infty$ идентичных статистических систем:

$$P(x, x + dx) = \lim_{N_{\text{exp}} \rightarrow \infty} \frac{N(x, x + dx)}{N_{\text{exp}}} = \tilde{P}(x, x + dx) = \lim_{t_{\text{exp}} \rightarrow \infty} \frac{t(x, x + dx)}{t_{\text{exp}}}.$$

Вероятности, соответствующие определениям пунктов 1) и 3) равны друг другу на основании основного постулата статистической физики.

Предельные формы биномиального распределения. Распределения Пуассона и Гаусса. Биномиальный закон

$$P(N, m) = \frac{N!}{m!(N-m)!} p^m q^{N-m}$$

приводится к виду

$$P(m) = \frac{\langle m \rangle^m}{m!} e^{-\langle m \rangle}, \quad (1.30)$$

называемому *распределением Пуассона*, при следующих трех условиях:

1) число частиц (случайных величин) $N \gg 1$ (в пределе $N \rightarrow \infty$);

2) вероятность p реализации благоприятного события для одной случайной величины очень мала:

$$p \ll 1;$$

$$3) \quad Np = \text{const}. \quad (1.31)$$

Как и для биномиального распределения, для распределения Пуассона среднее значение случайной величины $\langle m \rangle = Np$ и дисперсия $\sigma_m^2 = Npq = \langle m \rangle$, т.к. $q = 1$.

Характерной особенностью распределения Пуассона (1.30) является его зависимость только от среднего значения m - макропараметра $\langle m \rangle = Np$. Оно не зависит ни от числа опытов N , ни от вероятности появления искомой случайной величины p в каждом отдельном опыте, как в случае биномиального распределения.

Это распределение часто используется в тех случаях, когда нужно найти вероятность обнаружения небольшого числа объектов ($\langle m \rangle \ll N$) в $N \gg 1$ произведенных опытах (случайных выборках) при условии, что вероятность появления этих объектов в каждом опыте мала ($p \ll 1$).

Другим важным предельным случаем биномиального распределения является *распределение Гаусса (нормальное распределение)*, функция плотности вероятности которого имеет вид:

$$P_G(m) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(m-\langle m \rangle)^2}{2\sigma^2}}, \quad (1.32)$$

где $\langle m \rangle = Np$ - среднее значение параметра m , $\sigma = \sigma_m = \sqrt{Npq}$ - стандартное отклонение от среднего значения. Распределение Гаусса используется

1) для систем с большим числом частиц $N \gg 1$ (как и в случае распределения Пуассона): $N \rightarrow \infty$;

2) для значений m , близких к $\langle m \rangle$;

3) при малом «шаге» изменения макропараметра $\Delta m \ll \sigma$.

Высокий и острый при $N \gg 1$ максимум биномиального распределения $P(m)$ заменяется непрерывной (так как $\Delta m \ll \sigma$) экспоненциальной функцией Гаусса $P_G(m)$, а вероятность:

$$dP(m) = P_G(m)dm.$$

При этом несколько отличаются «крылья» распределения, соответствующие значениям m , для которых $P_G(m) \ll P_G(\langle m \rangle)$.

1.2. Задачи с решениями

Задача 1.2.1. Из n шаров m – белые, а остальные $(n - m)$ – помечены крестиком: $\underbrace{OO\dots O}_m \underbrace{\otimes \otimes \dots \otimes}_{n-m}$. Сколькими разными способами все шары можно расположить в ряд?

Решение

При перестановке шаров (полное число перестановок P_n) встречаются одинаковые расположения шаров, так как в каждом выбранном расположении элементов можно $m!$ раз сделать перестановки белых шаров, причем при каждой такой перестановке можно $(n - m)!$ раз переставлять шары, помеченные крестиком. Таким образом, число различных расположений шаров равно

$$\frac{P_n}{P_m \cdot P_{n-m}} = \frac{n!}{m! \cdot (n-m)!} = C_n^m \equiv C_n^{n-m}.$$

Ответ: C_n^m – число сочетаний из n по m .

Задача 1.2.2. Сколькими способами можно $n = 10$ одинаковых подарков распределить между $m = 6$ детьми так, чтобы каждый ребенок получил хотя бы один подарок?

Решение

Выделим каждому ребенку по одному подарку, распределение оставшихся $k = n - m = 4$ подарков между детьми подчиняется

чистой случайности. Эти $k = 4$ подарка расположим в ряд и с помощью $(m - 1)$ меток-запятых разделим их на $m = 6$ групп, число которых равно числу детей. Например,

$$\otimes, \cdot, \cdot, \cdot, \otimes \otimes \otimes, \cdot, \cdot$$

При таком расположении меток второй, третий, пятый и шестой ребенок дополнительных подарков не получают. Число различных способов, которыми можно разделить k подарков среди m детей, равно числу различных расположений в ряд k кружков и $(m - 1)$ меток-запятых, то есть двух типов элементов. Используя (1.3), получаем:

$$C_{k+(m-1)}^{m-1} = C_{n-1}^{m-1} = \frac{(n-1)!}{(m-1)!(n-m)!} = C_9^5 = 126.$$

Ответ: 126 способами.

Задача 1.2.3. В ящике находятся $n = 9$ карточек с изображением цифр от 1 до 9. Вынимаемые одна за другой $m = 5$ карточек укладываются в ряд, образуя пятизначное число. С какой вероятностью это число равно 12345 (событие i)?

Решение

Поскольку заданное число можно получить только одним способом, то $N_i = 1$. Число N_0 различных пятизначных чисел, которые можно составить из 9 цифр, равно числу размещений из $n = 9$ по $m = 5$. Таким образом,

$$P_i = \frac{1}{A_n^m} = \frac{1}{A_9^5} = \frac{4!}{9!} = \frac{1}{15120} \approx 6,6 \cdot 10^{-5}.$$

Ответ: $P_i = 1 / 15120 \approx 6,6 \cdot 10^{-5}$.

Задача 1.2.4. Одинаковые шары, число которых равно n , случайным образом раскладывают по k ящикам. С какой вероятностью все шары окажутся в одном из ящиков (событие i)?

Решение

Поскольку номер ящика может быть любым, то событие u может осуществиться k способами, и число благоприятных исходов $N_i = k$. Число доступных состояний равно числу способов, которыми n шаров можно разложить по k ящикам, а оно определяется числом сочетаний:

$$N_0 = C_{n+(k-1)}^{k-1} \equiv C_{n+(k-1)}^n = \frac{(n+k-1)!}{n!(k-1)!}.$$

Следовательно, для искомой вероятности получаем

$$P_i = \frac{N_i}{N_0} = \frac{k!n!}{(n+k-1)!}.$$

Ответ: $P_i = \frac{N_i}{N_0} = \frac{k!n!}{(n+k-1)!}.$

Задача 1.2.5. Определить вероятность выпадения либо цифры 6, либо 5 при однократном бросании игральной кости.

Решение

Так как события являются несовместными, то, с учетом (1.11), находим:

$$P(A_5 + A_6) = P(A_5) + P(A_6) = 1/6 + 1/6 = 1/3.$$

Ответ: 1/3.

Задача 1.2.6. Какова вероятность вытащить из колоды, содержащей $n = 36$ карт, либо карту пиковой масти (событие A), либо туза (событие T)?

Решение

Схематическое изображение колоды из 36 карт представлено на рис.1.1. События A и T являются совместимыми, поэтому вероятность вытащить либо пики (событие A), либо туза (событие T) определяется в соответствии с формулой (1.12):

$$P(A + T) = P(A) + P(T) - P(AT),$$

где

$$P(A) = 9/36 = 1/4, \quad P(T) = 4/36 = 1/9.$$

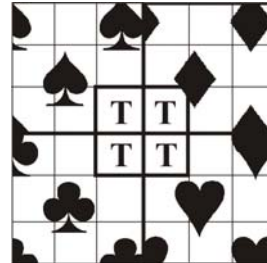


Рис. 1.1. В левом верхнем углу пики (9 карт), в правом верхнем – бубны (9 карт), в нижнем левом – трефы (9 карт), в правом нижнем – черви (9 карт). Тузы (Т) каждой масти изображены в центре.

Вероятность изъятия туза пиковой масти $P(AT)$ (пики и туз) можно вычислить по формуле (1.13) $P(AT) = P(A) \cdot P(T/A)$, где $P(T/A)$ – вероятность вытащить туза (T) при условии, что это пики (A), равна

$$P(T/A) = \frac{\text{число тузов пик}}{\text{число карт пик}} = \frac{1}{9} \quad \text{и} \quad P(AT) = \frac{1}{4} \cdot \frac{1}{9} = \frac{1}{36}.$$

В итоге вероятность искомого события:

$$P(A+T) = P(A) + P(T) - P(A) \cdot P(T/A) = 1/3.$$

Действительно, карты, удовлетворяющие условию задачи, – это пики (9 карт) и 3 туза других мастей, то есть 12 карт из 36 (см. рис.1.1). Таким образом, вероятность $P(A+B) = 12/36 = 1/3$.

Ответ: $1/3$.

Задача 1.2.7. Определить вероятность того, что при n бросаниях игральной кости выпадет одна и та же, наперед заданная цифра (событие A).

Решение

Так как n бросаний кости являются независимыми, то

$$P(\underbrace{AA\dots A}_n) = [P(A)]^n = \frac{1}{6^n},$$

где $P(A) = 1/6$ – вероятность благоприятного исхода при однократном бросании.

Ответ: $P(A^n) = [P(A)]^n = 1/6^n$.

Задача 1.2.8. Четыре ($n=4$) одинаковые монеты одновременно подбрасываются и падают либо «орлом» (о) либо «решкой» (р) вверх. Какова вероятность $P(n, m)$ выпадения m решек при одном броске? Число выпадающих «решек» при одном опыте в данной задаче является макропараметром. Каково среднее значение $\langle m \rangle$ числа выпадающих «решек», если опыты продолжаются достаточно долго (в пределе бесконечно долго)? Найти стандартное отклонение σ_m числа m выпадающих «решек» от среднего значения $\langle m \rangle$.

Решение

Выпадение «орла» (о) или «решки» (r) для одной монеты является случайной величиной. Суммарное число m решек в системе (макропараметр системы), состоящей из четырех случайных величин, также является случайной величиной. При описании макроскопической случайной величины (числа решек в системе) используем два подхода: эмпирический и статистический.

Эмпирическое описание макроскопической случайной величины. Вычисление вероятности выпадения m решек эмпирическим путем основано на определении частоты появления случайного события.

Частота появления случайного события – отношение числа благоприятных исходов опытов $N(m)$ к полному числу N произведенных опытов: $N(m)/N$.

Таблица 1.1

Данные опытов, проведенных 20 студентами

№ опыта	Число решек, m	Число орлов
1	2	2
2	3	1
3	0	4
4	3	1
5	1	3
6	2	2
7	2	2
8	2	2
9	3	1
10	4	0
11	2	2
12	1	3
13	0	4
14	0	4
15	2	2
16	1	3
17	2	2
18	1	3
19	2	2
20	3	1

Проведем следующий эксперимент. Каждому из студентов предлагается сделать один опыт: бросить монету 4 раза и подсчитать число выпавших решек и орлов. Результаты всех опытов записываются на доске. В табл. 1.1 представлены данные опытов $N_{\text{exp}} = 20$ студентов. В таблице 1.2 обобщены опыты $N_{\text{exp}} = 10$ первых студентов, в табл. 1.3 – опыты всех $N_{\text{exp}} = 20$ студентов.

Таблица 1.2

Число $N(m)$ систем с m -макропараметром, частота $N(m)/N_{\text{exp}}$ появления m благоприятных исходов при числе опытов $N_{\text{exp}} = 10$

m	$N(m)$	$N(m)/N_{\text{exp}}$
0	1	0,1
1	1	0,1
2	4	0,4
3	3	0,3
4	1	0,1

Таблица 1.3

Число $N(m)$ систем с m -макропараметром, частота $N(m)/N_{\text{exp}}$ появления m благоприятных исходов при числе опытов $N_{\text{exp}} = 20$

m	$N(m)$	$N(m)/N_{\text{exp}}$
0	3	0,15
1	4	0,20
2	8	0,40
3	4	0,20
4	1	0,05

На рис. 1.2 представлены зависимости частот $\nu(m) = N(m)/N_{\text{exp}}$ появления m решек в N_{exp} опытах (у N_{exp} студентов) в зависимости от m . Видим, что частота появления зависит от N_{exp} . Однако, если увеличивать число экспериментов, то разброс точек на графике будет уменьшаться, и гистограмма будет приближаться к некоторой окончательной форме, определяющей *статистический закон*:

Вероятность появления m решек
при бесконечном числе опытов:

$$\lim_{N_{\text{exp}} \rightarrow \infty} v(m) = \lim_{N_{\text{exp}} \rightarrow \infty} \frac{N(m)}{N_{\text{exp}}} = P(m)$$

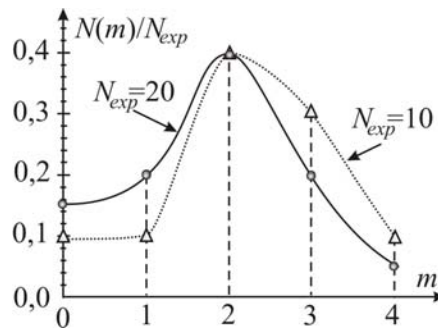


Рис. 1.2. Зависимости частот $v(m) = N(m)/N_{\text{exp}}$ появления m решек в N_{exp} опытах в зависимости от m при $N_{\text{exp}} = 10$ и $N_{\text{exp}} = 20$.

В механике, например, зная силы, действующие на материальную точку известной массы, можно "предсказать" движение точки, основываясь на законах динамики. Аналогично, основываясь на полученной зависимости $P(n, m)$ – законе статистики, можно "предсказать", например, у какого числа студентов $N(3)$ выпадет 3 «решки», если в эксперименте принимают участие N студентов, каждый из которых подбрасывает монету четыре раза:

$$N(3) = N \cdot P(n=4, m=3) = N \cdot P(4, 3) .$$

"Предсказание" это будет не точным (в отличие от механики), а наиболее вероятным.

Можно предсказать (и это главное!) наиболее вероятное значение макропараметра m . Не точное состояние системы (в отличие от механики), а наиболее вероятное ее состояние. Статистический закон распределения макропараметра числа «решек» $P(n, m)$ (вероятность из общего числа n опытов иметь m благоприятных) в данной задаче описывается биномиальным законом. Напомним, что $P(n, m)$ – это вероятность, с которой в системе из n частиц m частиц находятся в благоприятном состоянии. Вывод аналитической формулы биномиального закона $P(n, m)$ наиболее нагляден при статистическом описании системы.

Статистическое описание случайной величины. Описание одной *микроскопической случайной величины* (одной частицы системы) - это определение всех возможных (доступных) состояний этой величины и вероятности, с которыми она их принимает, т. е. нахождение закона распределения случайной величины.

В нашем случае случайная величина может принимать только два значения: «орел» или «решка», выпадение которых предполагается равновероятным. Обозначим значения случайной величины u_i .

Поскольку благоприятным, т.е. интересующим нас, исходом является выпадение «решки», то определим случайную величину следующим образом

$$u_i = \begin{cases} u_1 = 1 & \text{при выпадении "решки"}; \\ u_2 = 0 & \text{при выпадении "орла"}. \end{cases}$$

Учитывая условие нормировки вероятности

$$\sum_i P(u_i) = 1,$$

получаем для вероятности выпадения «решки» $p = 1/2$, «орла» – $q = 1 - p = 1/2$.

В табл. 1.4 отражено полное описание случайной величины.

Таблица 1.4

Состояния, значения и вероятности случайной величины

Значения величин и вероятности	Номер состояния, i	
	1	2
Доступные состояния случайной величины	г – «решка»	0 – «орел»
Значение случайной величины u_i	1	0
Вероятность состояний $P(u_i)$	$p = 1/2$	$q = 1 - p = 1/2$

Воспользуемся схемой статистического описания макроскопической случайной величины.

1. Анализ доступных микросостояний системы.
2. Подсчет полного числа доступных микросостояний Γ_0 .
3. Использование основного постулата статистической физики

и определение вероятности любого доступного микросостояния системы – P_s .

4. Описание возможных макросостояний системы и определение их термодинамической $\Gamma(n, m)$ и математической $P(n, m)$ вероятности.

Таблица 1.5

Доступные микросостояния, значения макропараметра m , термодинамическая $\Gamma(n, m)$ и частотная $P(n, m)$ вероятности макросостояний

Микроскопическое описание		m (число «решек»)	$\Gamma(n, m)$	$P(n, m)$
№ микросостояния s	Доступные микросостояния			
1	0 0 0 0	0	$\Gamma(4, 0) = C_4^0 = 1$	$1/16 = 0,0625$
2	r 0 0 0	1	$\Gamma(4, 1) = C_4^1 = 4$	$4/16 = 0,25$
3	0 r 0 0			
4	0 0 r 0			
5	0 0 0 r			
6	r r 0 0	2	$\Gamma(4, 2) = C_4^2 = 6$	$6/16 = 0,375$
7	r 0 r 0			
8	r 0 0 r			
9	0 r r 0			
10	0 r 0 r			
11	0 0 r r			
12	r r r 0	3	$\Gamma(4, 3) = C_4^3 = 4$	$4/16 = 0,25$
13	r r 0 r			
14	r 0 r r			
15	0 r r r			
16	r r r r	4	$\Gamma(4, 4) = C_4^4 = 1$	$1/16 = 0,0625$

5. Вычисление среднего значения и дисперсии макроскопической случайной величины.

В данной задаче система случайных величин состоит из $n = 4$ монет.

Рассмотрим $n=4$ одинаковых статистических систем – ансамбль статистических систем (одинаковых с рассматриваемой системой). Запишем весь спектр доступных микросостояний ансамбля систем (два левых столбца табл.1.5).

Так как случайная величина может принимать только два значения – или 0 («орел»), или 1 (r – «решка»), то полное число доступных состояний Γ_0 системы равно

$$\Gamma_0 = 2^n = 2^4 = 16.$$

Действительно,

$$\text{для } n=1 \quad \Gamma_0 = (0+r) = 2,$$

$$\text{для } n=2 \quad \Gamma_0 = (0+r) \cdot (0+r) = (00) + (0r) + (r0) + (rr) = 2^2 = 4,$$

$$\text{для } n=3 \quad \Gamma_0 = (0+r) \cdot (0+r) \cdot (0+r) = 2^3 = 8,$$

.....

$$\text{для любого } n \quad \Gamma_0 = (0+r)^n = 2^n$$

Вероятность каждого записанного в табл.1.5 s -го микросостояния определяется на основании постулата (1.15), удовлетворяющего условию нормировки:

$$\sum P_s = 1.$$

Таким образом, с учетом равной вероятности всех доступных микросостояний:

$$P_s = 1/\Gamma_0 = 1/16.$$

Число различных микросостояний с одним и тем же числом «решек» – m , т.е. термодинамическая вероятность $\Gamma(n, m)$, в нашем случае равно C_n^m – числу сочетаний из n (числа частиц в системе) по m :

$$\Gamma(n, m) = C_n^m. \quad (1.33)$$

Закон распределения для числа «решек» (частотная вероятность выпадения m «решек») имеет вид:

$$P(n, m) = \frac{\Gamma(n, m)}{\Gamma_0} = \frac{C_n^m}{2^n} = \frac{n!}{2^n m!(n-m)!}. \quad (1.34)$$

Для данной задачи:

$$P(4, m) = C_4^m \frac{1}{2^4} = \frac{4!}{m!(4-m)!} \cdot \frac{1}{16}.$$

Гистограмма зависимости частотной вероятности $P(n, m)$ от значения макропараметра m приведена на рис.1.3 для $n = 4$ (а) и $n = 10$ (б) в двух вариантах изображения.

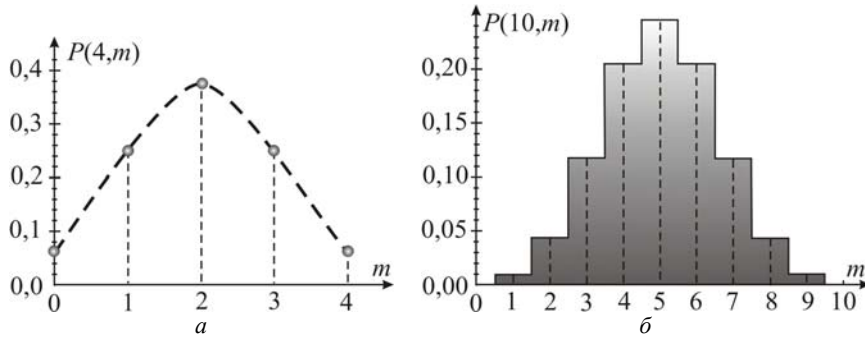


Рис. 1.3. Гистограмма зависимости частотной вероятности $P(n, m)$ от значения макропараметра m : (а) – для $n = 4$; (б) – для $n = 10$.

Закон распределения числа «решек» является биномиальным законом, принимающим конкретный вид (1.34) для данной задачи.

Рассмотрим два способа (I и II) вычислений среднего значения числа «решек» $\langle m \rangle$ и стандартного отклонения σ_m , основанных на использовании функции распределения для макропараметра $P(m)$ (в данной задаче числа «решек» m) или функции распределения для отдельной случайной величины $P(u_i)$.

I способ. Использование расчетных значений для функции распределения макропараметра $P(n, m)$ (табл.1.5) и гистограммы.

Из гистограммы зависимости $P(4, m)$ наиболее вероятное значение равно

$$m_{mp} = 2.$$

Используя (1.21), для среднего числа «решек» $\langle m \rangle$ при бросании четырех монет получаем:

$$\langle m \rangle = \sum_{m=0}^4 m \cdot P(m) = 0 \cdot \frac{1}{16} + 1 \cdot \frac{4}{16} + 2 \cdot \frac{6}{16} + 3 \cdot \frac{4}{16} + 4 \cdot \frac{1}{16} = 2. \quad (1.35)$$

Следует отметить, что совпадение наиболее вероятного и среднего значений:

$$m_{mp} = \langle m \rangle = 2$$

характерно не только для данной задачи, но и для любых систем, содержащих большое число частиц и подчиняющихся биномиальному закону распределения.

Вычисляя $\langle m^2 \rangle$ по стандартной формуле (1.20):

$$\langle m^2 \rangle = \sum_{m=0}^4 m^2 P(m) = 0 \cdot \frac{1}{16} + 1 \cdot \frac{4}{16} + 4 \cdot \frac{6}{16} + 9 \cdot \frac{4}{16} + 16 \cdot \frac{1}{16} = 5,$$

и используя (1.22), получаем:

$$\sigma_m = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} = \sqrt{5 - 2^2} = 1.$$

II способ. Расчет с использованием функции распределения $P(u_i)$ микроскопической случайной величины u_i (см. табл.1.4) на основании идентичности и независимости частиц системы.

Определим в самом общем случае среднее значение $\langle m \rangle$ и дисперсию σ_m^2 макроскопической величины $m = \sum_{j=1}^n u_{ij}$, где j – индекс частицы системы, а i – индекс значения случайной величины.

Величины $\langle m \rangle$ и $\langle m^2 \rangle$ можно выразить через $\langle u_i \rangle$ и $\langle u_i^2 \rangle$:

$$\langle m \rangle = \left\langle \sum_{j=1}^n u_{ij} \right\rangle = \sum_{j=1}^n \langle u_{ij} \rangle, \quad (1.36)$$

$$\langle m^2 \rangle = \left\langle \left(\sum_{j=1}^n u_{ij} \right)^2 \right\rangle = \left\langle \sum_{j=1}^n u_{ij}^2 \right\rangle + \underbrace{\left\langle \sum_{j \neq k}^n u_{ij} u_{ik} \right\rangle}_{n(n-1)}. \quad (1.37)$$

Второе слагаемое в (1.37) содержит $n(n-1)$ членов, так как каждый из n членов суммы $\sum_{j=1}^n u_{ij}$ умножается на каждый из оставшихся, т.е. на $(n-1)$. Учитывая идентичность и независимость случайных величин, преобразуем (1.36) и (1.37):

$$\langle m \rangle = \sum_{j=1}^n \langle u_{ij} \rangle = n \cdot \langle u_i \rangle, \quad (1.38)$$

$$\langle m^2 \rangle = \sum_{j=1}^n \langle u_{ij}^2 \rangle + \sum_{k \neq j}^n \langle u_{ij} u_{jk} \rangle = n \langle u_i^2 \rangle + n(n-1) \langle u_i \rangle^2. \quad (1.39)$$

С учетом (1.38) и (1.39) для σ_m^2 имеем:

$$\sigma_m^2 = \langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2 = n \left(\langle u_i^2 \rangle - \langle u_i \rangle^2 \right). \quad (1.40)$$

Вычисления средних значений $\langle u_i \rangle$ и $\langle u_i^2 \rangle$ для отдельной случайной величины, функция распределения которой известна, проводим по формулам (1.21) и (1.20):

$$\begin{aligned} \langle u_i \rangle &= \sum_i u_i \cdot P(u_i) = 1 \cdot p + 0 \cdot q = p, \\ \langle u_i^2 \rangle &= \sum_i u_i^2 \cdot P(u_i) = 1^2 \cdot p + 0^2 \cdot q = p. \end{aligned}$$

Подставляя полученные значения в (1.38) и (1.40), находим среднее значение и дисперсию макропараметра m :

$$\langle m \rangle = np, \quad (1.41)$$

$$\sigma_m^2 = \langle \Delta m^2 \rangle = n(p - p^2) = npq. \quad (1.42)$$

В частном случае для числа «решек» в системе $n = 4$, $p = q = 1/2$ имеем:

$$\langle m \rangle = np = 4 \cdot (1/2) = 2,$$

$$\sigma_m = \sqrt{4 \cdot (1/2) \cdot (1/2)} = 1.$$

Ответ: $P(n, m) = \frac{\Gamma(n, m)}{\Gamma_0} = \frac{C_n^m}{2^n},$

$$P(4, m) = \frac{C_4^m}{2^4} = \frac{4!}{m!(4-m)!} \cdot \frac{1}{16} \quad (\text{рис.1.3}),$$

$$\langle m \rangle = np = 2, \quad \sigma_m = \sqrt{npq} = 1.$$

Задача 1.2.9. При бросании кубика выпадение любой цифры от 1 до 6 равновероятно. Пусть благоприятным исходом является выпадение цифры 5, а неблагоприятным – выпадение любой другой цифры, тогда $p = 1/6$, $q = 5/6$. Какова вероятность $P(ppq)$ при бросании трех таких кубиков получить результат ppq : первые два кубика в благоприятном состоянии, а третий – не в благоприятном? И какова вероятность $P(n = 3, m = 2)$ при бросании трех кубиков получить два (любых) кубика с цифрой 5 наверху?

Решение

Состояние ppq осуществляется в следующих пяти микросостояниях: 5,5,1; 5,5,2; 5,5,3; 5,5,4; 5,5,6, т.е. термодинамическая вероятность $\Gamma(ppq) = 5$. Полное число доступных микросостояний для системы из трех кубиков: $\Gamma_0 = 6^3$, вероятность любого из них $P = 1/\Gamma_0 = 1/6^3$. Таким образом, вероятность состояния ppq :

$$P(ppq) = \Gamma(ppq)/\Gamma_0 = 5/6^3.$$

Используя биномиальное распределение, для $P(3, 2)$ находим:

$$P(n = 3, m = 2) = C_3^2 p^2 q^1 = 15/6^3.$$

Заметим, что $P(ppq) = p^2 q$, а $P(n = 3, m = 2) = C_n^m P(ppq)$, где $C_n^m = C_3^2 = 3$, – число различных микросостояний из числа благоприятных состояний: (ppq) , (pqp) , (qpp) .

Ответ: $P(ppq) = 5/6^3$, $P(n = 3, m = 2) = 15/6^3$.

Задача 1.2.10. С помощью деревянного бруска длиной один метр измеряется расстояние в 50 м. При этом брусок последовательно укладывается 50 раз, причем каждый раз ставится метка, соответствующая концу бруска. Эта операция сопряжена с погрешностями измерения, поэтому расстояние между двумя соседними метками на земле в точности не равно метру. Известно, что расстояния между двумя последовательными метками с равной вероятностью находятся в интервале от 99,8 см до 100,2 см и не выходят за эти пределы. Среднее значение измеренного расстояния после 50-кратной укладки бруска равно 50 м. Найти погрешность измерения, вычислив стандартное отклонение измеренного расстояния.

Решение

1. Выбор статистической системы случайных величин. В данной задаче статистическая система будет состоять из $n=50$ случайных величин. За случайную величину можно взять x_i – отклонение расстояния между соседними $(i+1)$ и i метками от 1 м.

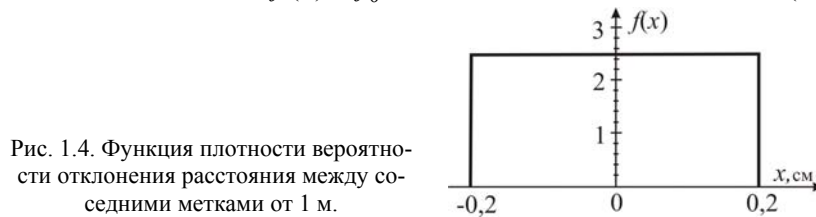
2. Описание случайной величины. В задаче случайная величина x_i принимает непрерывный ряд значений в интервале $-0,2 \leq x \leq +0,2$ см.

По условию задачи плотность вероятности $f(x) = f_0 = \text{const}$ при $-0,2 \leq x \leq 0,2$ (рис. 1.4). Величина f_0 может быть определена из условия нормировки функции плотности вероятности:

$$\int_{-0,2}^{0,2} f_0 dx = 1. \quad (1.43)$$

Из (1.43) получаем:

$$f(x) = f_0 = 2,5 \text{ см}. \quad (1.44)$$



3. Нахождение средних значений. Суммарная ошибка в результате 50-кратной укладки бруска равна

$$y = \sum_{i=1}^{50} x_i. \quad (1.45)$$

По аналогии с (1.38) и (1.40) находим:

$$\langle y \rangle = n \langle x \rangle, \quad (1.46)$$

$$\sigma_y^2 = \langle \Delta y^2 \rangle = n \sigma_x^2 = n (\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2). \quad (1.47)$$

Используя функцию плотности вероятности (1.44) для случайной величины x , по формуле (1.29) находим:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x f(x) dx = \int_{-0,2}^{+0,2} 2,5 x dx = 0;$$

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-0,2}^{+0,2} x^2 \cdot 2,5 \cdot dx = \frac{1}{75} \text{ см}^2.$$

Подставив полученные значения в (1.46) и (1.47), получаем:

$$\langle y \rangle = n \langle x \rangle = 0,$$

$$\sigma_y^2 = n \langle x^2 \rangle = \frac{2}{3} \text{ см}^2, \quad \sigma_y = \sqrt{\frac{2}{3}} \approx 0,8 \text{ см}.$$

Ответ: Погрешность измерения равна $\approx 0,8 \text{ см}$, что значительно меньше так называемой «максимальной» ошибки, равной $50 \cdot 0,2 = 10 \text{ см}$.

Задача 1.2.11. Смещение простого классического гармонического осциллятора из положения равновесия изменяется во времени по закону: $x = A \cos(\omega t + \varphi)$, где ω – угловая частота колебаний, A – их амплитуда, а φ – начальная фаза, которая с равной вероятностью может принимать любое значение в интервале $0 \leq \varphi \leq 2\pi$. Найти плотность вероятности $\Psi(x)$ (или вероятность $dP(x, x + dx) = \Psi(x)dx$) того, что смещение данного осциллятора в фиксированный момент времени t находится в интервале значений $(x, x + dx)$.

Решение

В данной задаче следует выделить две случайные величины: начальную фазу φ и смещение x осциллятора. Поэтому рассмотрим два способа решения.

1-й способ основан на рассмотрении фазы φ как случайной величины.

Описание случайной величины. Случайная величина φ в интервале $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ характеризуется постоянной плотностью вероятности $f(\varphi) = f_0 = \text{const}$, которая находится из условия нормировки:

$$\int_0^{2\pi} f(\varphi) d\varphi = \int_0^{2\pi} f_0 d\varphi = 1.$$

Отсюда

$$f(\varphi) = f_0 = \frac{1}{2\pi}. \quad (1.48)$$

Необходимо определить плотность вероятности $\Psi(x)$ другой случайной величины x , функционально связанной с φ по закону: $x = A \cos(\omega t + \varphi)$.

Из-за неоднозначности связи x и φ (рис.1.5) в области определения случайной величины $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ имеем:

$$\Psi(x_1)|dx| = f(\varphi_1)|d\varphi| + f(\varphi_2)|d\varphi|. \quad (1.49)$$

Учитывая, что

$$f(\varphi_1) = f(\varphi_2) = f(\varphi) = \frac{1}{2\pi},$$

можем записать:

$$\Psi(x)|dx| = 2f(\varphi)|d\varphi|. \quad (1.50)$$

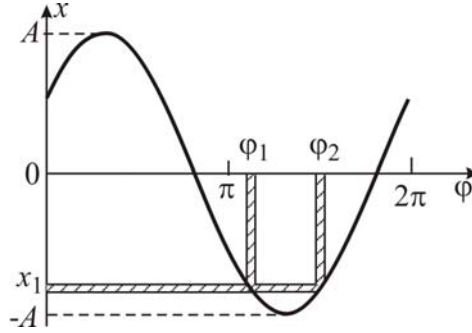


Рис. 1.5. Смещения осцилляторов в зависимости от их начальной фазы в некоторый фиксированный момент времени.

В соответствии с (1.50):

$$\Psi(x) = 2f(\varphi) \frac{|d\varphi|}{|dx|} = \frac{2f(\varphi)}{|dx|/|d\varphi|} = \frac{1}{\pi\sqrt{A^2 - x^2}}, \quad (1.51)$$

где учтено, что

$$\left| \frac{dx}{d\varphi} \right| = \left| \frac{d(A \cos(\omega t + \varphi))}{d\varphi} \right| = |A \sin(\omega t + \varphi)| = \sqrt{A^2 - x^2}.$$

Таким образом, две случайные величины x и φ , связанные друг с другом функционально $x = A \cos(\omega t + \varphi)$, имеют разные плотности вероятности (рис. 1.6 а,б).

2-й способ. Рассмотрим один осциллятор в течение длительного времени $t \rightarrow \infty$. Начальная фаза этого осциллятора $\varphi = \text{const}$, но значение ее неизвестно (и может быть равновероятно любым из интервала $0 \leq \varphi \leq 2\pi$).

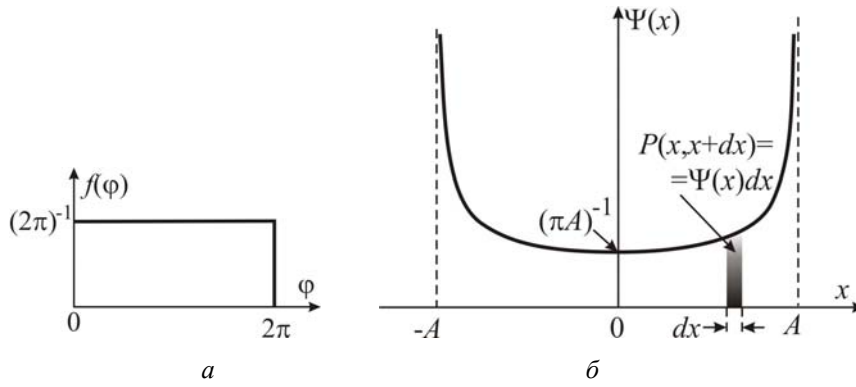


Рис. 1.6. Зависимости плотностей вероятности $f(\varphi)$, с которой осциллятор имеет заданную начальную фазу (а) и $\Psi(x)$, с которой осциллятор имеет заданное смещение в некоторый момент времени (б).

Этот способ вычисления плотности вероятности $\Psi(x)$ основан на временном определении вероятности: вероятность \tilde{P}_j , с которой случайная величина находится в j -состоянии, равна пределу отношения времени пребывания в этом состоянии t_j ко времени наблюдения t_{exp} при $t_{\text{exp}} \rightarrow \infty$:

$$\tilde{P}_j = \lim_{t_{\text{exp}} \rightarrow \infty} \frac{t_j}{t_{\text{exp}}}. \quad (1.52)$$

Вероятность того, что в данный момент времени осциллятор имеет координату x в интервале $x, x+dx$, по определению (1.52) равна:

$$d\tilde{P}_j = \tilde{\Psi}(x)dx = \lim_{t_{\text{exp}} \rightarrow \infty} \frac{t(x, x+dx)}{t_{\text{exp}}}. \quad (1.53)$$

Учитывая периодичность движения осциллятора, весь интервал времени наблюдения t_{exp} можно разбить на k периодов T_0 : $t_{\text{exp}} = kT_0$. В течение одного периода случайная величина бывает в интервале $(x, x+|dx|)$ дважды: в течение времени $|dt_1|$ при прямом движении и $|dt_2| = |dt_1|$ при обратном движении (здесь, как и раньше, по смыслу записи $|dt|$ и $|dx|$ – модули соответствующих дифференциалов). Следовательно,

$$\tilde{\Psi}(x)dx = \lim_{t_{\text{exp}} \rightarrow \infty} \frac{t(x, x+dx)}{t_{\text{exp}}} = \lim_{k \rightarrow \infty} \frac{k(|dt_1| + |dt_2|)}{kT_0} = \frac{2|dt|}{T_0}. \quad (1.54)$$

Из (1.54) вытекает, что

$$\tilde{\Psi}(x) = \frac{2|dt|}{T_0|dx|},$$

а поскольку

$$\left| \frac{dx}{dt} \right| = A\omega |\sin(\omega t + \varphi)| = \frac{2\pi}{T_0} \sqrt{A^2 - [A \cos(\omega t + \varphi)]^2} = \frac{2\pi}{T_0} \sqrt{A^2 - x^2},$$

то окончательно получаем:

$$\tilde{\Psi}(x) = \frac{1}{\pi \sqrt{A^2 - x^2}}. \quad (1.55)$$

Одинаковые результаты (1.51) и (1.55) решения задачи двумя способами подтверждают справедливость эргодической гипотезы.

Ответ: см. рис.1.6 а, б.

Задача 1.2.12. В среднем на 1000 лотерейных билетов приходится один выигрышный. Какова вероятность хоть что-нибудь выиграть при покупке: 1) 100 билетов; 2) 1000 билетов?

Решение

Покупку одного билета можно рассматривать как один опыт (одно испытание).

В первом случае проводятся $N=100$ испытаний ($N \gg 1$). По условию задачи вероятность выигрыша в одном испытании равна

$$p = \frac{1}{1000} \ll 1. \quad (1.56)$$

Среднее число выигрышных билетов $\langle m_1 \rangle$ при $N=100$ испытаниях:

$$\langle m_1 \rangle = Np = 100/1000 = 0,1 \ll N. \quad (1.57)$$

При таких условиях для определения вероятности $P(m)$ произвольного числа m выигрышных билетов применимо распределение Пуассона (1.30), которое при $\langle m_1 \rangle = 0,1$ принимает вид:

$$P(m) = \frac{0,1^m}{m!} e^{-0,1}. \quad (1.58)$$

Расчет вероятностей по формуле (1.58) дает:

отсутствия выигрыша $m = 0$: $P(0) = 0,9048$;

выигрыш одного билета $m = 1$: $P(1) = 0,0905$;

выигрыш двух билетов $m = 2$: $P(2) = 0,0045$;

выигрыш трех билетов $m = 3$: $P(3) = 0,0002$.

Вероятность хоть что-нибудь выиграть

$$P(m \geq 1) = 1 - P(0) = 1 - 0,9048 = 0,0952 \quad (1.59)$$

немного больше, чем вероятность выигрыша одного билета, и составляет около 10%.

2) Поскольку во втором случае покупается в 10 раз больше билетов, то можно ли ожидать, что в 10 раз возрастет и вероятность хоть что-нибудь выиграть, то есть что вероятность будет близка к единице?

Проводя аналогичные расчеты, как и в первом случае, получаем: $p = 1/1000 \ll 1$, среднее число выигрышных билетов $\langle m_2 \rangle$ при $N = 1000$ испытаниях: $\langle m_2 \rangle = Np = 1 \ll N$; распределение Пуассона:

$$P(m) = \frac{1}{m!} e^{-1}. \quad (1.60)$$

При этом вероятность хоть что-нибудь выиграть:

$$P(m \geq 1) = 1 - P(0) = 1 - 1/e = 0,63.$$

Ответ: 1) 0,0952; 2) 0,63.

Задача 1.2.13. Радиоактивный источник испускает α -частицы, которые регистрируются со средней частотой $\nu = 0,4$ частиц в секунду. Какова вероятность зарегистрировать точно m частиц за время $\tau = 10$ с?

Решение

Покажем сначала, что вероятность $P(m)$ того, что за время τ будет зарегистрировано m частиц, может быть описано распределением Пуассона. Для этого разделим мысленно интервал времени эксперимента $\tau = 10$ с на большое число малых интервалов Δt . Так как α -частицы испускаются случайным образом, то вероятность испускания в течение любого из интервалов Δt не зависит от того, испускались ли частицы в другие интервалы Δt . Интервал Δt

возьмем настолько малым, чтобы вероятность излучения частицы за Δt была очень мала. Учитывая что в среднем за время $(1/\nu)$ секунды излучается одна частица, выберем, например

$$\Delta t = 0,01 \cdot (1/\nu).$$

В этом случае, в каждом интервале Δt производится независимое испытание на появление α -частицы, а число испытаний

$$N = \frac{\tau}{\Delta t} = 400 \gg 1.$$

При этом среднее значение m -макропараметра:

$$\langle m \rangle = \nu \tau = 4 \ll N,$$

а вероятность регистрации α - частицы в одном испытании (в интервале Δt) равна:

$$p = \frac{\langle m \rangle}{N} = 0,01 \ll 1.$$

Следовательно, применимо распределение Пуассона (1.30), которое при $\langle m \rangle = 4$ принимает вид:

$$P(m) = \frac{4^m e^{-4}}{m!}. \quad (1.61)$$

Заметим, что вероятность (1.61) регистрации m α -частиц за время τ зависит только от $\langle m \rangle = \nu \tau$ и не зависит от числа испытаний N и величины интервала Δt .

Результаты вычисления $P(m)$ с помощью распределения Пуассона (1.61) и для сравнения по формуле (1.23) для биномиального распределения приведены в табл. 1.6.

На рис.1.7 изображена гистограмма дискретного распределения Пуассона для $\langle m \rangle = 4$.

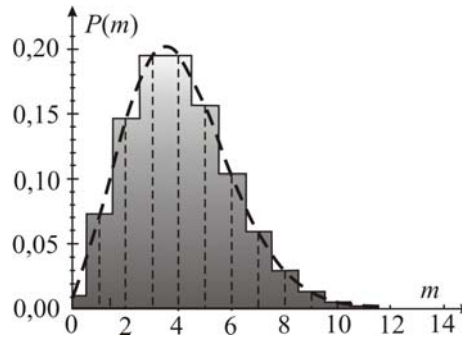


Рис. 1.7. Гистограмма дискретного распределения Пуассона для $\langle m \rangle = 4$.

Таблица 1.6.

Значения вероятностей, вычисленные с помощью распределения Пуассона $P_P(m)$ и биномиального распределения $P_B(m)$, и относительное отличие этих величин $\frac{P_P(m) - P_B(m)}{P_B(m)}$ (в %)

m	$P_P(m)$	$P_B(m)$	$\frac{P_P(m) - P_B(m)}{P_B(m)} \times 100\%$
0	0,0183	0,0180	1,6667
1	0,0733	0,0725	1,1034
2	0,1465	0,1462	0,2052
3	0,1954	0,1959	-0,2552
4	0,1954	0,1964	-0,5092
5	0,1563	0,1571	-0,5092
6	0,1042	0,1045	-0,2871
7	0,0595	0,0594	0,1684
8	0,0298	0,0295	1,0169
9	0,0132	0,0130	1,5385
10	0,0053	0,0051	3,9216
	$\sum_{m=0}^{10} P_P(m) = 0,9972$	$\sum_{m=0}^{10} P_B(m) = 0,9976$	

Ответ: см.рис.1.7.

Распределение Пуассона описывает вероятность появления относительно редких событий. Учитывая это, рекомендуется обратить внимания на содержание ответов на дополнительные вопросы к этой задаче.

1) Одинаковы ли вероятности $P(\langle m \rangle - 1)$ и $P(\langle m \rangle + 1)$ одного и того же единичного отклонения от среднего значения в разные стороны?

Ответ: $P(\langle m \rangle - 1) > P(\langle m \rangle + 1)$, т.е. наблюдается несимметричность относительно среднего значения.

2) Одинаковы ли вероятности P_1 – за $\tau_1 = 5$ с зарегистрировать одну частицу и P_2 – за $\tau_2 = 10$ с зарегистрировать две частицы?

Ответ: $P_1 > P_2$, так как $P_1 = P(1, \langle m \rangle) = \nu \tau_1 = 2) = 2e^{-2} = 0,2707$, а $P_2 = P(2, \langle m \rangle) = \nu \tau_2 = 4) = 4e^{-4} / 2 = 0,1465$.

3) Одинаковы ли вероятности P_1 – за $\tau_1 = 5$ с зарегистрировать среднее значение m -макропараметра $\langle m \rangle_1 = \nu \tau_1 = 2$ частицы и P_2 за $\tau_2 = 10$ с зарегистрировать среднее значение m -макропараметра $\langle m \rangle_2 = \nu \tau_2 = 4$ частицы?

Ответ: $P_1 > P_2$, так как $P_1 = P(2, \langle m \rangle = 2) = 0,2707$,

$$P_2 = P(4, \langle m \rangle = 4) = 0,1954.$$

4) Изобразите на одном графике $P_1(m)$ при $\langle m \rangle = 2$ и $P_2(m)$ при $\langle m \rangle = 4$.

Ответ: см. рис.1.8.

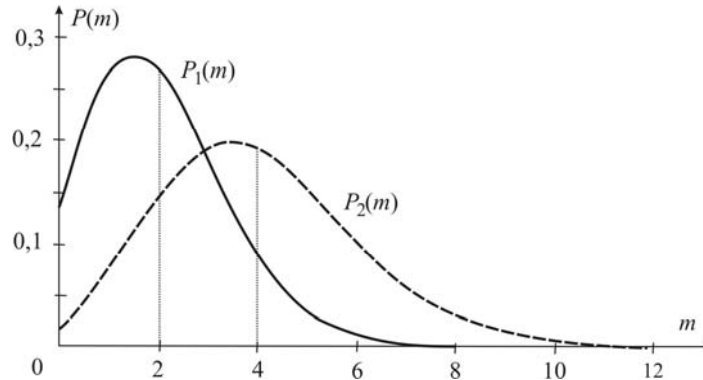


Рис. 1.8. $P(m)$ имеет максимум вблизи $\langle m \rangle$, величина которого уменьшается с ростом $\langle m \rangle$, так как растет область значимых величин m (для которых $P(m)$ заметно отличается от нуля), а по условию нормировки $\sum_m P(m) = 1$.

Задача 1.2.14. В закрытом сосуде, объемом $V = 1 \text{ м}^3$ при нормальных условиях (давление $p_A = 1 \text{ атм} \approx 10^5 \text{ Па}$, температура $T = 273,15 \text{ К}$) находится идеальный газ (молекулярная статистическая система), изолированный от каких-либо внешних силовых полей. Состояние каждого элемента статистической системы (молекулы газа) полностью характеризуется шестью независимыми параметрами: x, y, z, v_x, v_y, v_z . Последние три параметра связаны с энергетическим состоянием системы, которое не зависит от x, y, z , так как система изолирована. В объеме V выделен малый объем

$w = 1 \text{ см}^3$: $w \ll V$. 1) Определите среднее число частиц $\langle m \rangle$ в объеме w и среднеквадратичное отклонение от среднего σ_m . 2) С какой вероятностью объем w окажется пустым? 3) Определите вероятность $P(\langle m \rangle)$ того, что в объеме w наблюдается среднее число $\langle m \rangle$ молекул газа. 4) Сколько молекул δ должно покинуть объем w , чтобы вероятность этого состояния $P(\langle m \rangle - \delta)$ была в e раз меньше вероятности, с которой в объеме w насчитывается $\langle m \rangle$ частиц: $P(\langle m \rangle - \delta) = \frac{P(\langle m \rangle)}{e}$?

Решение

Радиус-векторы частиц можно разделить на две категории.

1) Радиус-векторы точек в объеме w . Это «благоприятные» значения координат, которые каждая молекула принимает с вероятностью

$$p = \frac{w}{V}. \quad (1.62)$$

Заметим, что в модели идеального газа молекулы имеют малые размеры, поэтому вероятность появления частицы в объеме w не зависит от наличия в нем других частиц.

2) Радиус-векторы точек вне выделенного объема w . Это неблагоприятные значения координат, которые молекула принимает с вероятностью

$$q = 1 - p = 1 - \frac{w}{V}. \quad (1.63)$$

При условиях задачи для определения макроскопических характеристик системы применимо биномиальное распределение

$$P(m) = \frac{N!}{m!(N-m)!} p^m q^{N-m}, \quad (1.64)$$

$$\langle m \rangle = Np = \frac{N}{V} w = nw, \quad (1.65)$$

где N – полное число молекул в объеме V , $n = N/V$ – средняя концентрация молекул.

$$\sigma_m^2 = Npq = nw \frac{V-w}{V} \approx nw = \langle m \rangle. \quad (1.66)$$

Используя уравнение состояния идеального газа (будет полу-

чено ниже) $p_A = n_0 k_B T$ (где $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж / К – постоянная Больцмана), находим среднюю концентрацию молекул:

$$n_0 = \frac{p_A}{k_B T} \approx 2,7 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}; \quad (1.67)$$

по формуле (1.65) определяем среднее число молекул в объеме $w = 1 \text{ см}^3$:

$$\langle m \rangle = n_0 w = 2,7 \cdot 10^{19} \text{ частиц} \quad (1.68)$$

и по формуле (1.66) – стандартное отклонение от среднего $\langle m \rangle$:

$$\sigma_m \approx \sqrt{\langle m \rangle} \approx 5,2 \cdot 10^9 \text{ частиц.}$$

По биномиальному распределению вероятность отсутствия молекул газа в выбранном объеме w ($m = 0$) равна:

$$\begin{aligned} P(0) = q^N &= \left(1 - \frac{1}{10^6}\right)^{2,7 \cdot 10^{25}} = \\ &= \exp \ln \left[\left(1 - 10^{-6}\right)^{2,7 \cdot 10^{25}} \right] \approx \exp \left[-2,7 \cdot 10^{19} \right]. \end{aligned}$$

Для получения ответа на второй вопрос задачи можно также воспользоваться распределением Пуассона, так как $w \ll V$, N – велико и

$$p = \frac{w}{V} \ll 1, \quad (1.69)$$

$$\langle m \rangle = N \frac{w}{V} \ll N. \quad (1.70)$$

Поэтому:

$$P(0) = \frac{\langle m \rangle^0}{0!} e^{-\langle m \rangle} = e^{-2,7 \cdot 10^{19}}.$$

Как видим, вероятность отсутствия молекул газа в выбранном объеме w пренебрежимо мала.

Благодаря тому, что $N \gg 1$ и $\Delta m \ll \sigma_m$, вычисление вероятностей $P(\langle m \rangle)$ и $P(\langle m \rangle - \delta)$ значительно проще выполнить, используя распределение Гаусса (1.32), а не биномиальное распределение.

Подставляя в распределение Гаусса:

$$P_G(m) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(m-\langle m \rangle)^2}{2\sigma^2}}$$

значения $\sigma_m = \sqrt{\langle m \rangle} \approx 5,2 \cdot 10^9$ и $m = \langle m \rangle$, получаем:

$$P_G(\langle m \rangle) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \approx 7,7 \cdot 10^{-11}. \quad (1.71)$$

Заметим, что $7,7 \cdot 10^{-11}$ – это максимальное значение вероятности; вероятность любого другого числа частиц m в объеме w будет меньше.

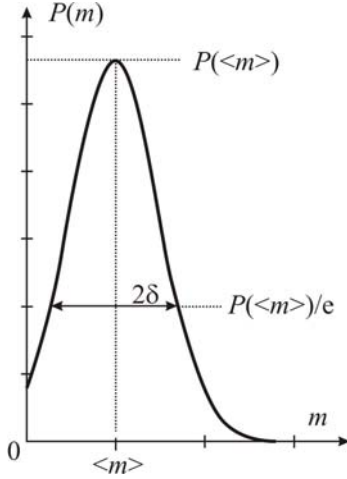


Рис. 1.9. К определению ширины и

За полуширину распределения Гаусса принимается такое отклонение δ от среднего значения $\langle m \rangle$, для которого вероятность нахождения частиц в объеме w в e раз меньше максимальной (рис.1.9):

$$P(\langle m \rangle \pm \delta) = \frac{P(\langle m \rangle)}{e}.$$

Это означает, что показатель экспоненты для вероятности δ - отклонения от среднего значения равен единице:

$$\frac{(m - \langle m \rangle)^2}{2\sigma^2} = \frac{\delta^2}{2\sigma^2} = 1$$

$$\delta = \sigma\sqrt{2} = \sqrt{2Npq} \approx$$

$$5,2 \cdot 10^9 \sqrt{2} \approx 7,3 \cdot 10^9.$$

Таким образом, если объем w покинут $\sim 10^{10}$ частиц, то вероятность нахождения частиц в объеме w уменьшится только в e раз. Следовательно, возможны значительные флуктуации числа частиц в объеме w , хотя в то же время относительная флуктуация (доля молекул, участвующих во флуктуации) очень мала:

$$\frac{\delta}{\langle m \rangle} = \frac{\sqrt{2}\sqrt{\langle m \rangle}}{\langle m \rangle} = \sqrt{\frac{2}{\langle m \rangle}} \approx 2,7 \cdot 10^{-10}.$$

С увеличением числа частиц системы, с одной стороны, растет ширина $\delta = \sqrt{2Npq}$ распределения $P_G(m)$, а с другой – во столько же раз уменьшается величина его максимума:

$$P_G(\langle m \rangle) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} = \frac{1}{\delta\sqrt{\pi}} \approx \frac{0,56}{\delta}.$$

Ответ:

$$1) \langle m \rangle = n_0 w = 2,7 \cdot 10^{19} \text{ частиц, } \sigma_m = \sqrt{\langle m \rangle} \approx 5,2 \cdot 10^9 \text{ частиц;}$$

$$2) P(0) = \frac{\langle m \rangle^0}{0!} e^{-\langle m \rangle} = e^{-2,7 \cdot 10^{19}};$$

$$3) P_G(\langle m \rangle) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \approx 7,7 \cdot 10^{-11};$$

$$4) \frac{\delta}{\langle m \rangle} = \frac{\sqrt{2}\sqrt{\langle m \rangle}}{\langle m \rangle} = \sqrt{\frac{2}{\langle m \rangle}} \approx 2,7 \cdot 10^{-10}.$$

Задача 1.2.15. В условиях задачи 1.2.10, где определялась суммарная ошибка при измерении метровым брусом расстояния в 50 м, определите плотность вероятности распределения суммарной ошибки и вероятность того, что ошибка лежит в интервале $-0,01 \text{ см} < y < +0,01 \text{ см}$.

Решение

Распределение ошибки x_i в каждом из $N = 50$ опытов – прямоугольное, равновероятное, а суммарная ошибка $y = \sum_i x_i$, также являющаяся случайной величиной, подчиняется распределению Гаусса с $\langle y \rangle = 0$ и плотностью вероятности:

$$f_G(y) = C e^{-\frac{y^2}{2\sigma^2}}. \quad (1.72)$$

Константа C находится из условия нормировки: $\int_{-\infty}^{\infty} f_G(y) dy = 1$.

Используя табличное значение интеграла $\int_0^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}/2$, получаем: $C = 1/(\sigma\sqrt{2\pi})$.

Вероятности попадания случайной величины y , распределенной по Гауссу, в интервалы $-\sigma \leq y \leq +\sigma$ и $-2\sigma \leq y \leq +2\sigma$ имеют следующие значения:

$$\int_{-\sigma}^{+\sigma} f_G(y) dy = \int_{-\sigma}^{+\sigma} \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{y^2}{2\sigma^2}} dy = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{1/\sqrt{2}} e^{-\xi^2} d\xi \approx 0,68,$$

$$\int_{-2\sigma}^{+2\sigma} f_G(y) dy = \int_{-2\sigma}^{+2\sigma} \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{y^2}{2\sigma^2}} dy = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sqrt{2}} e^{-\xi^2} d\xi \approx 0,95.$$

Дисперсия случайной величины « y », полученная в задаче 1.2.14, равна $\sigma_y^2 = n \langle x^2 \rangle = 2/3 \text{ см}^2$.

Таким образом, для плотности распределения ошибки, измеряемой в сантиметрах, получаем формулу (рис.1.10):

$$f_G(y) = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} e^{-\frac{3y^2}{4}}. \quad (1.73)$$

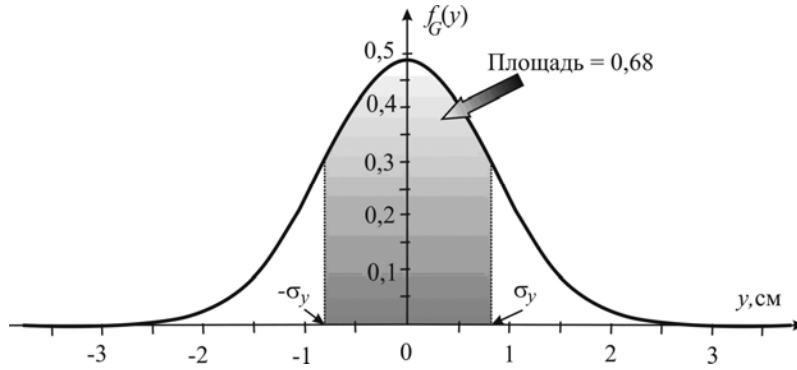


Рис. 1.10. График функции плотности вероятности $f_G(y)$ для случайной величины y , являющейся суммарной ошибкой при 50-кратной укладке метровой линейки (см. задачу 1.2.10). Среднее значение ошибки $\langle y \rangle = 0$, дисперсия $\sigma^2 = 2/3 \text{ см}^2$.

Затемненная площадь равна вероятности попадания ошибки в интервал $-\sigma_y < y < +\sigma_y$.

Для вычисления вероятности попадания ошибки в интервал $-0,01 \text{ см} < y < +0,01 \text{ см}$ воспользуемся тем что, поскольку ширина интервала мала $\Delta y = 0,02 \text{ см} \ll \sigma = \sqrt{2/3} \text{ см} \approx 0,82 \text{ см}$, то

$$P_G(\Delta y) \approx f_G(0)\Delta y = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} 0,02 \approx 9,8 \cdot 10^{-3} \approx 1\%.$$

Ответ: $f_G(y) = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} e^{-\frac{3y^2}{4}},$

$$P_G(\Delta y) = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} 0,02 \approx 9,8 \cdot 10^{-3} \approx 1\%.$$

1.3. Задачи для самостоятельного решения

Задача 1.3.1. Доказать, что число способов появления 10 очков при трехкратном бросании игральной кости равно коэффициенту при x^{10} в многочлене $(x + x^2 + x^3 + x^4 + x^5 + x^6)^3$ и равно 27.

Задача 1.3.2. В ящике $n = 5$ разноцветных шаров. Определить вероятность изъятия шаров в определенной, наперед заданной последовательности без возвращений шаров.

Ответ: $P(A) = 1/P_n = 1/5! = 1/120.$

Задача 1.3.3. В колоде $n = 36$ карт. Карты вынимаются и в колоду не возвращаются. Найти вероятность изъятия подряд $m = 3$ карт одной масти, например червей (событие A).

Ответ: $P(AAA) = P(A) \cdot P(A/A) \cdot P(A/AA) =$
 $= \frac{9}{36} \cdot \frac{8}{35} \cdot \frac{7}{34} = \frac{1}{85}.$

Задача 1.3.4. Сосуд, содержащий N молекул идеального газа, разделен мысленно на две равные по объему части А и В.

Какова термодинамическая вероятность наиболее вероятного распределения N молекул по объемам А и В сосуда?

Определите полное число доступных состояний всей системы и вероятность наиболее вероятного распределения N молекул по объемам А и В в случае $N = 6$.

С какой вероятностью N_1 молекул окажутся в объеме А? Найдите ее численные значения для $N = 6$ и $N_1 = 0, 1, 2$.

$$\begin{aligned}
 \text{Ответ: } \Gamma(N/2, N/2) &= C_N^{N/2} = \frac{N!}{(N/2)!(N/2)!}, \quad \Gamma_0 = 2^N, \\
 P(N/2, N/2) &= \Gamma / \Gamma_0 = \frac{N!}{(N/2)!(N/2)!2^N} = \frac{6!}{3!3!2^6} = \frac{5}{16}, \\
 P(N_1, N) &= \frac{N!}{(N_1)!(N - N_1)!2^N}, \quad P(0, 6) = \frac{6!}{0!6!2^6} = \frac{1}{64} \approx 0,016, \\
 P(1, 6) &= \frac{6!}{1!5!2^6} = \frac{3}{32} = 0,094, \\
 P(2, 6) &= \frac{6!}{2!4!2^6} = \frac{15}{64} = 0,234.
 \end{aligned}$$

Задача 1.3.5. Давление идеального газа при температуре $T = 300$ К равно $p = 1$ атм. В каком объеме w относительная флуктуация числа молекул газа равна $\alpha = 0,001$? Определите среднее число молекул в этом объеме.

$$\begin{aligned}
 \text{Ответ: } w &= \frac{1}{n_0 \alpha^2} = \frac{k_B T}{p \alpha^2} = 0,04 \text{ мкм}^3 = (0,34 \text{ мкм})^3, \\
 N_w &= n_0 w = 1 / \alpha^2 = 10^6.
 \end{aligned}$$

Задача 1.3.6. $N = 100$ молекул водорода находятся при температуре 300 К в сосуде кубической формы. Сторона куба $a = 1$ см. Какое вероятное время наблюдения T_n требуется для появления события, при котором все молекулы соберутся в одной половине сосуда? Считать, что минимальное время τ существования данного события равно времени пролета одной молекулой расстояния, равного размеру сосуда 1 см.

$$\begin{aligned}
 \text{Ответ:} \quad \text{Так как } P(0, N) &= \frac{\tau}{T_n}, \quad \text{где } \tau = \frac{a}{\langle v \rangle} = a \sqrt{\frac{\pi M}{8RT}} = 5,6 \cdot 10^{-4} \text{ с}, \\
 \text{то } T_n &= \tau \cdot 2^N = \tau \cdot 10^{N \ln 2 / \ln 10} \approx 5,6 \cdot 10^{26} \text{ с} \approx 2 \cdot 10^{19} \text{ лет}.
 \end{aligned}$$

Задача 1.3.7. На горизонтальную нить нанизана бусинка, которая при каждом случайном внешнем воздействии может перемещаться на расстояние a вправо с вероятностью p и влево с вероятностью $(1 - p)$. Какова вероятность того, что при N перемещениях бусинка удалится вправо на расстояние an ?

Ответ:

$$P = \frac{N!}{[(N+n)/2]![(N-n)/2]!} p^{(N+n)/2} (1-p)^{(N-n)/2}.$$

Задача 1.3.8. Нить накала вакуумной трубки испускает ν электронов в секунду. Можно считать, что испускание любого электрона не влияет на вероятность испускания последующих электронов. Определите средний заряд $\langle Q \rangle$, испускаемый за время τ , среднюю силу электрического тока $\langle J \rangle$, дисперсию заряда $\langle Q^2 \rangle$ и дисперсию тока $\langle J^2 \rangle$. Процесс испускания считать стационарным пуассоновским.

Ответ: $\langle Q \rangle = \nu \tau e$, $\langle J \rangle = \nu e$, $\langle Q^2 \rangle = \nu \tau e^2$, $\langle J^2 \rangle = \nu e^2 / \tau$.

Задача 1.3.9. Предположим, что при наборе книги в типографии опечатки совершаются случайным образом. Книга из 500 страниц содержит 500 опечаток. Вычислите вероятность того, что 1) страница не содержит опечаток и 2) страница содержит не менее трех опечаток.

Ответ: 1) 0,37; 2) 0,08.

Литература

1. Матвеев А.Н. Молекулярная физика. М: Высшая школа, 1981, §§2-7.
2. Миронова Г.А., Михеева Л.Ф., Попов В.В. Разработка семинаров по молекулярной физике. М: Изд-во Московского университета, 1988, с.6-27.
3. Миронова Г.А., Брандт Н.Н., Салецкий А.М. Молекулярная физика и термодинамика в вопросах и задачах. М: Физический факультет МГУ, 2010, гл.1.

Глава 2

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МАКСВЕЛЛА

2.1. Теоретический материал

Распределение по компонентам скоростей. Рассмотрим идеальный газ, который находится в термодинамическом равновесии при температуре T .

Определим вероятность $dP(v_x, v_y, v_z)$, с которой молекула идеального газа имеет скорость, компоненты которой лежат в интервале $(v_x, v_x + dv_x), (v_y, v_y + dv_y), (v_z, v_z + dv_z)$. В пространстве скоростей (в координатах (v_x, v_y, v_z)) все благоприятные значения скоростей занимают объем $d\tau_v = dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z$ вблизи точки (v_x, v_y, v_z) . Объем одного квантового состояния в пространстве скоростей:

$$\Delta v_x \cdot \Delta v_y \cdot \Delta v_z = \frac{1}{m^3} \left(\frac{2\pi\hbar}{L} \right)^3,$$

где $\hbar = 1,07 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка, m – масса молекулы, L – длина грани куба, в котором движется молекула.

Число квантовых состояний в объеме $d\tau_v$ пропорционально этому объему:

$$dg = \frac{L^3 m^3}{(2\pi\hbar)^3} d\tau_v = \left(\frac{Lm}{2\pi\hbar} \right)^3 dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z = A \cdot dv_x dv_y dv_z,$$

где $A = \left(\frac{mL}{2\pi\hbar} \right)^3$ – не зависящая от скорости постоянная.

С учетом того, что вероятности всех квантовых состояний в объеме $d\tau_v$ одинаковы и определяются распределением Гиббса, для вероятности, с которой молекула имеет скорость в заданном объеме $d\tau_v$, получаем:

$$dP(v_x, v_y, v_z) = dg \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) = A \exp\left(-\frac{mv_x^2 + mv_y^2 + mv_z^2}{2k_B T}\right) dv_x dv_y dv_z,$$

где $k_B = 1,380662 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана.

Полученное распределение Максвелла по компонентам скоростей может быть представлено в виде произведения трех независимых распределений по каждой из компонент в отдельности:

$$\begin{aligned} dP(v_x, v_y, v_z) &= dP(v_x) \cdot dP(v_y) \cdot dP(v_z) = \\ &= A^{1/3} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x \cdot A^{1/3} \exp\left(-\frac{mv_y^2}{2k_B T}\right) dv_y \cdot A^{1/3} \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2k_B T}\right) dv_z. \end{aligned}$$

Определяя константу A из условия нормировки:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} A \exp\left(-\frac{mv_x^2 + mv_y^2 + mv_z^2}{2k_B T}\right) dv_z = 1,$$

получаем *распределения по компонентам скоростей*:

вероятность:

$$dP(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv_x^2 + mv_y^2 + mv_z^2}{2k_B T}\right) dv_x dv_y dv_z, \quad (2.1)$$

плотность вероятности:

$$f(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv_x^2 + mv_y^2 + mv_z^2}{2k_B T}\right). \quad (2.2)$$

В силу независимости каждой из компонент скоростей, получаем:

$$dP(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x, \quad (2.3)$$

$$f(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right); \quad (2.4)$$

$$dP(v_y) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{mv_y^2}{2k_B T}\right) dv_y, \quad (2.5)$$

$$f(v_y) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{mv_y^2}{2k_B T}\right); \quad (2.6)$$

$$dP(v_z) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2k_B T}\right) dv_z, \quad (2.7)$$

$$f(v_z) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2k_B T}\right). \quad (2.8)$$

Плотность вероятности $f(v_x)$ распределения молекул идеального газа по компоненте скорости v_x представлена на рис.2.1.

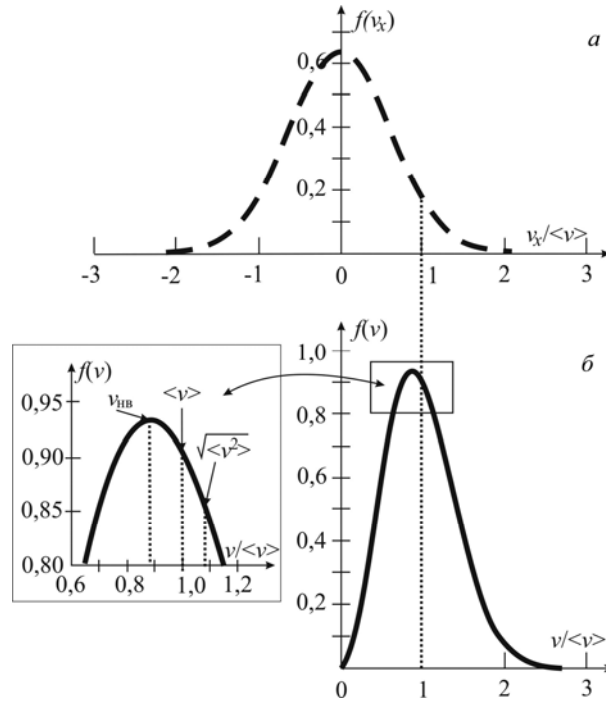


Рис. 2.1. Кривые распределения Максвелла $f(v_x)$ по компоненте скорости v_x от безразмерного параметра $v_x / \langle v \rangle$ (а) и распределения $f(v)$ по абсолютной величине скорости от безразмерного параметра $v / \langle v \rangle$ (б). На вставке (рис.б) показаны характерные скорости молекул: наивероятнейшая, средняя и среднеквадратичная.

Распределение Максвелла по абсолютному значению скорости определяет вероятность $dP(v)$, с которой молекула идеального газа имеет значение скорости в интервале $(v, v + dv)$, неза-

висимо от направления скорости \mathbf{v} . Объем, который занимают интересующие нас скорости в пространстве скоростей, представляет собой сферический слой, радиус которого равен v , а толщина dv , объем $4\pi v^2 dv$. Число квантовых состояний $dg(v)$ в этом объеме пропорционально объему сферического слоя:

$$dg(v) = B \cdot 4\pi v^2 dv,$$

где B – константа, не зависящая от скорости.

Используя распределение Гиббса для каждого состояния в сферическом слое, находим распределение Максвелла по абсолютным значениям скоростей:

$$dP(v) = dg(v) \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) = B \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) 4\pi v^2 dv.$$

Вычислив B из условия нормировки $\int_0^\infty B \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) 4\pi v^2 dv = 1$, окончательно получаем:

$$dP(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) 4\pi v^2 dv. \quad (2.9)$$

Плотность распределения молекул по абсолютному значению скорости (рис. 2.1):

$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) 4\pi v^2. \quad (2.10)$$

Зависимость плотности распределения молекул по абсолютному значению скорости представлена на рис. 2.1,б.

2.2. Задачи с решениями

Задача 3.2.1. Считая водород идеальным газом, найти наиболее вероятное, среднее и среднеквадратичное значения скоростей, дисперсию скорости, а также среднюю энергию молекулы водорода при условиях: температура 25°C, давление атмосферное.

Решение

Наивероятнейшее значение скорости, соответствует максимуму $f(v)$ и находится из условия $\left. \frac{df(v)}{dv} \right|_{v_{\text{нв}}} = 0$. Используя (2.10),

запишем:

$$\left. \frac{d}{dv} \left\{ \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{mv^2}{2k_B T} \right] 4\pi v^2 \right\} \right|_{v=v_{\text{нв}}} = 0.$$

Отсюда получаем

$$v_{\text{нв}} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \approx 1,41 \sqrt{\frac{RT}{M}} = 1570 \text{ м/с}, \quad (2.11)$$

где $R = N_A k_B = 8,31 \text{ Дж / (моль} \cdot \text{К)}$ – универсальная газовая постоянная, $M = mN_A$ – молярная масса.

Средняя скорость:

$$\langle v \rangle = \int_0^\infty v dP(v) = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \approx 1,6 \sqrt{\frac{RT}{M}} = 1780 \text{ м/с} \approx 1,13 v_{\text{нв}}, \quad (2.12)$$

средний квадрат скорости:

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^\infty v^2 dP(v) = \frac{3k_B T}{m} = \frac{3RT}{M},$$

среднеквадратичная скорость:

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = 1,73 \sqrt{\frac{RT}{M}} = 1930 \text{ м/с} \approx 1,23 v_{\text{нв}}. \quad (2.13)$$

Соотношение скоростей представлено на вставке рис. 2.1.

Из условия независимости v_x, v_y, v_z получаем

$$\left\langle \frac{mv_x^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{mv_y^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{mv_z^2}{2} \right\rangle = \frac{1}{3} \left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T.$$

Этот результат является частным случаем, подтверждающим теорему о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы: в состоянии термодинамического равновесия средняя кинетическая энергия в расчете на каждую степень свободы равна $k_B T/2$.

Для сравнения значений скоростей молекул различных газов в воздухе вычислим средние значения скоростей молекул азота и кислорода при температуре 25°C:

$$\langle v \rangle_{\text{N}_2} = \langle v \rangle_{\text{H}_2} \cdot \sqrt{\frac{M_{\text{H}_2}}{M_{\text{N}_2}}} \approx 470 \text{ м/с},$$

$$\langle v \rangle_{\text{O}_2} = \langle v \rangle_{\text{H}_2} \cdot \sqrt{\frac{M_{\text{H}_2}}{M_{\text{O}_2}}} \approx 440 \text{ м/с}.$$

На рис. 2.2 изображены плотности вероятности распределения Максвелла по скоростям для кислорода при двух температурах $T_1 = 0^\circ\text{C}$ (сплошная линия) и $T_2 = 100^\circ\text{C}$ (пунктирная линия).

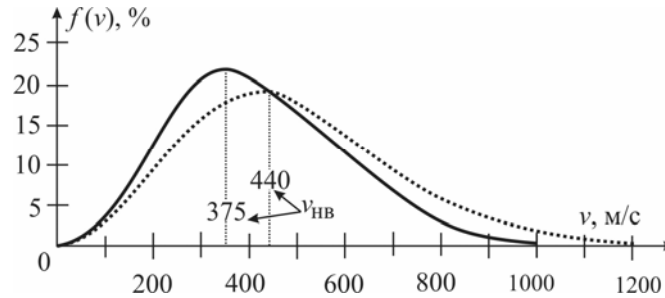


Рис.2.2. Кривые распределения молекул кислорода по скорости при двух температурах $T_1 = 0^\circ\text{C}$ (сплошная кривая) и $T_2 = 100^\circ\text{C}$ (пунктирная кривая). Отмечены наивероятнейшие скорости $v_{\text{нв}}$ молекул кислорода при этих температурах.

Дисперсия скорости:

$$\sigma_v^2 = \langle (v - \langle v \rangle)^2 \rangle = \langle v^2 \rangle - \langle v \rangle^2 = \frac{(3\pi - 8)RT}{\pi M} = 0,18 \langle v \rangle^2.$$

Стандартное отклонение для скорости молекул водорода при температуре 25°C:

$$\sigma_v = \sqrt{\sigma_v^2} \approx 0,42 \langle v \rangle \approx 750 \text{ м/с}.$$

Относительное стандартное отклонение для скорости молекул водорода :

$$\frac{\sigma_v}{\langle v \rangle} \approx 0,42 = 42\%.$$

Среднее значение кинетической энергии молекулы водорода.

Характерные температуры, при которых возбуждаются вращательная и колебательная степени свободы, находятся из условия $k_B T \approx E$, где E – энергия, приходящаяся на данную степень свободы. Для водорода $T_{вр} = 85,5 \text{ К}$, $T_{кол} = 6410 \text{ К}$. При комнатной температуре возбуждаются степени свободы, соответствующие поступательному и вращательному движению молекул водорода. При этом колебательная степень свободы еще "заморожена", не возбуждается (рис. 2.3).

С учетом этого, энергия молекулы водорода может быть записана в виде суммы кинетических энергий поступательного движения центра масс и вращательного движения относительно центра масс, причем момент инерции молекулы относительно оси 3, соединяющей атомы водорода, можно считать пренебрежимо малым ($J_3 \approx 0$):

$$\varepsilon = \frac{mv_x^2}{2} + \frac{mv_y^2}{2} + \frac{mv_z^2}{2} + \frac{J_1\omega_1^2}{2} + \frac{J_2\omega_2^2}{2},$$

где m – масса молекулы водорода, v_x, v_y, v_z – компоненты скорости центра масс, $J_1, J_2, \omega_1, \omega_2$ – моменты инерции и угловые скорости вращения молекулы водорода относительно ее главных центральных осей 1 и 2, перпендикулярных оси 3 (рис. 2.3).

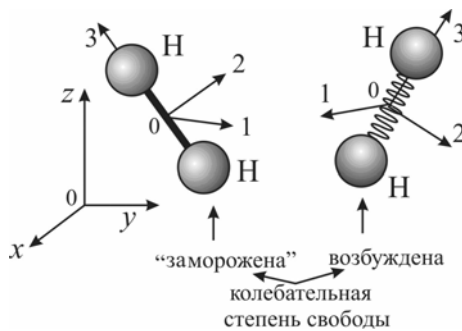


Рис. 2.3. Модели двухатомной молекулы H_2 с «замороженной» и возбужденной колебательной степенью свободы.

Применяя теорему о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы, имеем:

$$\langle \varepsilon_{\text{H}_2} \rangle = i \frac{k_B T}{2} = \frac{5}{2} k_B T \approx 1,04 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}.$$

Температуры возбуждения вращательных и колебательных степеней свободы для молекул азота и кислорода:

$$\text{N}_2 : T_{\text{вр}} = 2,86 \text{ К}, T_{\text{кол}} = 3340 \text{ К},$$

$$\text{O}_2 : T_{\text{вр}} = 2,09 \text{ К}, T_{\text{кол}} = 2290 \text{ К}.$$

Следовательно, при комнатной температуре у молекул кислорода и азота, также как и у молекул водорода, возбуждены только поступательные и вращательные степени свободы, поэтому

$$\langle \varepsilon \rangle_{\text{H}_2} = \langle \varepsilon \rangle_{\text{N}_2} = \langle \varepsilon \rangle_{\text{O}_2}.$$

Ответ: $v_{\text{нв}} = \sqrt{\frac{2k_{\text{B}}T}{m}} = 1570 \text{ м/с}, \quad \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_{\text{B}}T}{\pi m}} = 1780 \text{ м/с},$

$$\sigma_v = \sqrt{\frac{(3\pi - 8)k_{\text{B}}T}{\pi m}} = 0,42 \langle v \rangle,$$

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{3k_{\text{B}}T / m} = 1930 \text{ м/с},$$

$$\langle \varepsilon_{\text{H}_2} \rangle = ik_{\text{B}}T / 2 = (5/2)k_{\text{B}}T \approx 1,04 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}.$$

Задача 2.2.2. Получить функцию распределения молекул идеального газа, находящихся в термодинамическом равновесном состоянии при температуре T , по энергиям $f(\varepsilon)$. Найти наиболее вероятные значения энергии молекул. Равна ли скорость v_1 , соответствующая наиболее вероятному значению энергии $\varepsilon_{\text{нв}}$ наиболее вероятной скорости $v_{\text{нв}}$?

Решение

Сделаем замену переменной $v \rightarrow \varepsilon$ в выражении (2.9). Поскольку $\varepsilon = mv^2/2$, то $v = \sqrt{2\varepsilon/m}$ и $dv = (1/\sqrt{2m\varepsilon})d\varepsilon$.

В результате получаем вероятность, с которой молекула идеального газа имеет значение энергии в интервале $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$:

$$dP_L(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{k_{\text{B}}T} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_{\text{B}}T}\right) d\varepsilon, \quad (2.14)$$

и плотность вероятности:

$$f(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{k_{\text{B}}T} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_{\text{B}}T}\right). \quad (2.15)$$

Распределение (2.14) называется *распределением Максвелла* молекул идеального газа *по кинетической энергии поступательного движения*, а функция (2.15) – функцией плотности вероятности распределения Максвелла по энергии.

Используя функцию плотности распределения по энергии (2.15), можно вычислить *наиболее вероятное значение энергии* для

одной молекулы из условия $\left. \frac{df(\varepsilon)}{d\varepsilon} \right|_{\varepsilon_{\text{нв}}} = 0$:

$$\varepsilon_{\text{нв}} = \frac{k_{\text{B}}T}{2}. \quad (2.16)$$

Соответствующая наивероятнейшему значению энергии скорость определяется из равенства

$$\frac{mv_1^2}{2} = \frac{k_{\text{B}}T}{2}$$

и равна

$$v_1 = \sqrt{\frac{k_{\text{B}}T}{m}}.$$

Согласно (2.11) $v_{\text{нв}} = \sqrt{\frac{2k_{\text{B}}T}{m}}$, т.е. $v_1 \neq v_{\text{нв}}$.

Запишем функцию плотности распределения Максвелла по безразмерному энергетическому параметру $\xi = \varepsilon / \varepsilon_{\text{нв}}$. Учитывая, что вероятности $f(\varepsilon)d\varepsilon$ и $f(\xi)d\xi$ равны друг другу: $f(\varepsilon)d\varepsilon = f(\xi)d\xi$, получаем:

$$f(\xi) = \frac{f(\varepsilon)d\varepsilon}{d(\varepsilon/\varepsilon_{\text{нв}})} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\xi} \exp\left(\frac{-\xi}{2}\right). \quad (2.17)$$

В полученном выражении (2.17) для плотности вероятности распределения можно выделить два сомножителя, один из которых пропорционален степени вырождения энергетического уровня

$$g(\xi) = \sqrt{\frac{\xi}{2\pi}},$$

а второй сомножитель пропорционален вероятности состояния с заданной энергией

$$P_S(\xi) = \exp(-\xi/2).$$

На рис.2.4 приведены зависимости от $\xi = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_{\text{нв}}} = \frac{\varepsilon}{k_B T / 2}$ функций f, g, P_S .

Видно, что поскольку вероятность состояния уменьшается с ростом энергии, а степень вырождения увеличивается, то существует такое значение энергии, при котором их произведение имеет максимум, то есть соответствует наиболее вероятному состоянию молекулы с энергией $\varepsilon = \varepsilon_{\text{нв}} = k_B T / 2$.

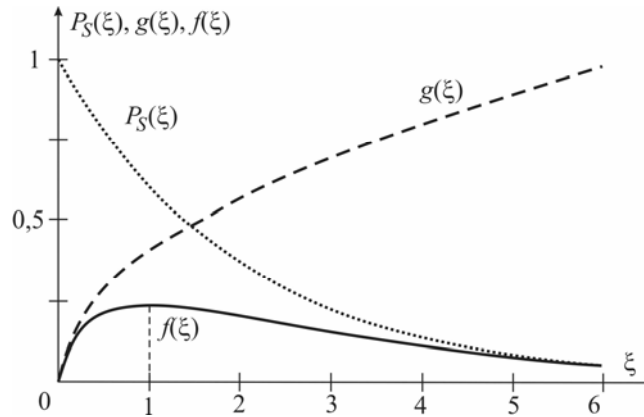


Рис.2.4. Графики зависимостей функций f, g, P_S от безразмерного

параметра $\xi = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_{\text{нв}}} = \frac{\varepsilon}{k_B T / 2}$.

Ответ: $f(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (k_B T)^{-3/2} \sqrt{\varepsilon} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)$; $\varepsilon_{\text{нв}} = \frac{k_B T}{2}$; $v_1 \neq v_{\text{нв}}$.

Задача 2.2.3. Определить частоту ударов w молекул азота о стенку сосуда при температуре T , если концентрация молекул равна n_0 . Азот считать идеальным газом.

Решение

Распределение Максвелла определяет отношение среднего числа молекул, обладающих определенными значениями скоростей, к полному числу молекул. Поэтому при заданной концентрации n_0 молекул идеального газа, используя различные записи рас-

пределения Максвелла, можно определить концентрацию молекул, скорости которых лежат в определенном интервале значений.

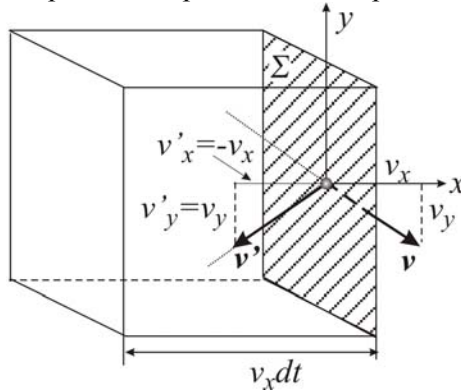


Рис. 2.5. Молекула, ударяющаяся о площадку, летит слева направо. Ее скорость до соударения \mathbf{v} и после соударения \mathbf{v}' лежит в плоскости xy .

Пусть ось x декартовой системы координат перпендикулярна одной из стенок сосуда (рис. 2.5). Выделим на стенке сосуда некоторую площадку с площадью Σ . Рассмотрим молекулы, обладающие определенной компонентой скорости из диапазона $(v_x, v_x + dv_x)$ при $v_x > 0$, которые соударяются с этой площадкой. За время dt площадки Σ достигнут все молекулы, находящиеся в объеме $dV = v_x dt \cdot \Sigma$.

Заметим, что часть молекул из объема dV покидает его, не испытав соударения за время dt с площадкой из-за наличия компонент скорости v_y и v_z . Однако, на основании *принципа детального равновесия* (согласно которому для изолированных систем вероятность прямого перехода между состояниями, возникающего при соударениях частиц, равна вероятности обратного перехода), из других частей сосуда в объем dV переходит и сталкивается с площадкой Σ в среднем число молекул, равное числу молекул, покинувших этот объем. Поэтому можно считать, что все молекулы из объема $dV = v_x \Sigma dt$ ударятся о площадку Σ .

Концентрация молекул, имеющих скорость v_x в интервале $(v_x, v_x + dv_x)$, определяется распределением Максвелла по компоненте скорости v_x и равна $n(v_x) = n_0 f(v_x) dv_x$. Таким образом, о площадку Σ за время dt ударяется $dN(v_x) = n(v_x) \cdot (v_x dt \Sigma) = (n_0 f(v_x) dv_x) \cdot (v_x dt \Sigma)$ молекул, имеющих скорости в интервале $(v_x, v_x + dv_x)$.

Частота ударов (число ударов о единичную площадку за единицу времени) молекул, скорости которых лежат в интервале $(v_x, v_x + dv_x)$:

$$dw(v_x) = \frac{dN(v_x)}{dt \cdot \Sigma} = v_x \cdot n(v_x) = v_x n_0 f(v_x) dv_x.$$

Частота ударов о единичную площадку всех молекул с x - компонентами скорости в интервале $0 \leq v_x \leq +\infty$:

$$w = \int_0^{\infty} dw(v_x) = n_0 \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \int_0^{\infty} v_x \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x = n_0 \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}}.$$

Полученный результат можно записать, используя формулу для средней скорости:

$$w = n_0 \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} = \frac{n_0 \langle v \rangle}{4}. \quad (2.18)$$

или

$$w = \frac{n_0}{4} \langle v \rangle = \frac{n_0}{4} \int_0^{\infty} v f(v) dv = \int_0^{\infty} \frac{n_0}{4} v \cdot dP(v) = \int_0^{\infty} dw,$$

где

$$dw = \left(\frac{n_0}{4} v\right) dP(v) = \left(\frac{n_0}{4} v\right) f(v) dv = \frac{1}{4} v n(v) \quad (2.19)$$

– частота ударов молекул о стенку, имеющих скорость в интервале $(v, v+dv)$.

Следует отметить, что если бы все молекулы имели одну и ту же скорость v , то есть $P(v)=1$, то частота ударов была бы $w = (n_0/4)v$, а не $w = (n_0/6)v$, как можно было бы предположить, основываясь на равноправности шести взаимно перпендикулярных направлений движения молекул.

Количественная оценка. Оценим среднее число молекул азота (как основного компонента воздуха), ударяющихся о площадку $\Sigma = 1 \text{ см}^2$ при нормальных условиях. Средняя скорость молекул азота:

$$\langle v_{N_2} \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8 \cdot 8,31 \cdot 273}{3,14 \cdot 28 \cdot 10^{-3}}} \approx 450 \text{ м/с}.$$

Число ударов молекул азота о площадку $\Sigma = 1 \text{ см}^2$ за одну секунду:

$$w \cdot \Sigma = \frac{1}{4} n_0 \langle v \rangle \Sigma = \frac{1}{4} 2,68 \cdot 10^{25} \cdot 450 \cdot 10^{-4} \approx 3,0 \cdot 10^{23} \text{ с}^{-1}.$$

Ответ: $w = \frac{n_0 \langle v \rangle}{4} = n_0 \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}}.$

Задача 2.2.4. Используя зависимость (2.19), найти давление $p(T, n_0)$ идеального газа при температуре T и концентрации молекул n_0 .

Решение

Давление – это отношение нормальной составляющей силы F_n , действующей на площадку, к величине ее площади Σ . Импульс силы возникает из-за передачи молекулами газа импульса площадке при упругих ударах молекул о площадку (см. рис. 2.5).

Направим ось x перпендикулярно площадке и рассмотрим только те молекулы, которые имеют x -компоненту скорости в интервале $(v_x, v_x + dv_x)$. Одна молекула, имеющая x -компоненту скорости из диапазона $(v_x, v_x + dv_x)$ при абсолютно упругом ударе о площадку изменяет свой импульс на величину $2mv_x$. Поскольку частота таких ударов $dw(v_x) = v_x n_0 f(v_x) dv_x$, то давление, оказываемое на стенку молекулами со скоростями $(v_x, v_x + dv_x)$, и равное передаваемому площадке $\Sigma = 1 \text{ м}^2$ импульсу за время $\Delta t = 1 \text{ с}$, записывается в виде

$$dp(v_x) = 2mv_x \cdot dw(v_x) = 2mv_x \cdot n_0 v_x f(v_x) dv_x = 2mv_x^2 n_0 f(v_x) dv_x.$$

Учитывая все x -компоненты скоростей ($v_x > 0$), имеем

$$p = \int_0^{\infty} 2mv_x^2 \{n_0 dP(v_x)\} = 2n_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{mv_x^2}{2} dP(v_x) = 2n_0 \left\langle \frac{mv_x^2}{2} \right\rangle. \quad (2.20)$$

Поскольку $\left\langle \frac{mv_x^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{mv_y^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{mv_z^2}{2} \right\rangle$, а следовательно, $\left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = 3 \left\langle \frac{mv_x^2}{2} \right\rangle$, то (2.20) принимает вид:

$$p = \frac{2}{3} n_0 \left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{2}{3} n_0 \langle \epsilon_{\text{пост}} \rangle.$$

Полученное уравнение, связывающее макроскопический параметр – давление со средней кинетической энергией поступательного движения молекул, называется *основным уравнением молекулярно-кинетической теории*.

Используя связь кинетической энергии поступательного движения молекул идеального газа с температурой $\left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{3k_B T}{2}$, получаем *уравнение состояния идеального газа – уравнение Менделеева – Клапейрона* (в дальнейшем индекс 0 при концентрации не ставится):

$$p = nk_B T. \quad (2.21)$$

Ответ: $p = nk_B T$.

Задача 2.2.5. В сосуде, содержащем одноатомный идеальный газ при температуре T , имеется небольшое отверстие (рис.2.6), площадь которого Σ . Как меняется температура газа в сосуде по мере вылета молекул? Снаружи сосуда поддерживается вакуум.

Решение

По мере вылета молекул энергия газа в сосуде уменьшается на величину, равную энергии вылетевших молекул. А температура газа изменяется так, как изменяется средняя энергия $\langle \epsilon \rangle_{\text{in}}$, приходящаяся на одну частицу в сосуде. Для одноатомного газа, находящегося в равновесии,

$\langle \epsilon \rangle_{\text{in}} = \frac{3}{2} k_B T$. Поэтому следует вычислить среднюю энергию $\langle \epsilon \rangle_{\text{ex}}$, приходящуюся на одну вылетающую частицу, и сравнить ее с $\langle \epsilon \rangle_{\text{in}}$. Если $\langle \epsilon \rangle_{\text{ex}} = \langle \epsilon \rangle_{\text{in}}$, то температура в сосуде не меняется, если $\langle \epsilon \rangle_{\text{ex}} > \langle \epsilon \rangle_{\text{in}}$ – температура понижается, а если $\langle \epsilon \rangle_{\text{ex}} < \langle \epsilon \rangle_{\text{in}}$ – температура повышается.

Согласно (2.19) за единицу времени вылетает

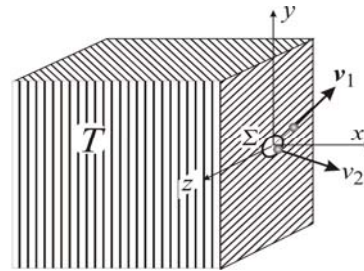


Рис. 2.6. В правой стенке сосуда, содержащего идеальный газ при температуре T , имеется небольшое отверстие площадью Σ .

$$dN_{\text{ex}} = dw\Sigma = \left(\frac{n}{4}v\right)dP(v)\Sigma = \left(\frac{n}{4}v\right)f(v)dv\Sigma \quad (2.22)$$

молекул (поток молекул со скоростями $(v, v + dv)$), каждая из которых имеет энергию $mv^2/2$ (в соответствующем интервале значений). Поэтому уносимая этими молекулами за единицу времени энергия равна

$$dE_{\text{ex}} = \left(\frac{mv^2}{2}\right) \cdot \Sigma \left(\frac{n}{4}v\right) f(v)dv. \quad (2.23)$$

В формулах (2.22) и (2.23) n – средняя концентрация молекул в сосуде в момент времени, когда рассматривается вылет dN_{ex} молекул.

Учитывая весь спектр скоростей у вылетающих молекул, получаем полное число молекул, вылетающих за одну секунду (полный поток молекул):

$$N_{\text{ex}} = \int dN_{\text{ex}} = \int_0^\infty \Sigma \left(\frac{n}{4}v\right) f(v)dv = \Sigma \frac{n}{4} \int_0^\infty vf(v)dv = \frac{1}{4}n\langle v \rangle \Sigma; \quad (2.24)$$

уносимую ими энергию (полный поток энергии):

$$E_{\text{ex}} = \int dE_{\text{ex}} = \int_0^\infty \Sigma \left(\frac{mv^2}{2}\right) \cdot \Sigma \left(\frac{n}{4}v\right) f(v)dv = \Sigma \frac{mn}{8} \cdot \int_0^\infty v^3 f(v)dv \quad (2.25)$$

и среднюю энергию, приходящуюся на одну вылетающую молекулу:

$$\langle \varepsilon \rangle_{\text{ex}} = \frac{E_{\text{ex}}}{N_{\text{ex}}} = \frac{m}{2} \frac{\int_0^\infty v^3 f(v)dv}{\int_0^\infty vf(v)dv} = \frac{m}{2} \frac{\langle v^3 \rangle}{\langle v \rangle} = \frac{m}{2} \frac{\left(\frac{2k_B T}{m}\right)^3}{\frac{1}{2}\left(\frac{2k_B T}{m}\right)^2} = 2k_B T. \quad (2.26)$$

Таким образом, по мере вылета молекул температура газа в сосуде понижается.

Уравнение энергетического баланса имеет вид:

$$\frac{3}{2}k_B TN = \frac{3}{2}k_B (T - dT)(N - dN) + 2k_B T dN, \quad (2.27)$$

где N – число молекул в сосуде в момент времени t .

Используя уравнение энергетического баланса (2.27), найдем зависимость температуры от числа молекул в сосуде. Разделяя переменные

$$3 \frac{dT}{T} = \frac{dN}{N} \quad (2.28)$$

и интегрируя, получаем:

$$T = T_0 \left(\frac{N}{N_0} \right)^{1/3},$$

где T_0, N_0 – температура и число молекул в сосуде в момент времени $t = 0$.

Уравнение (2.28) позволяет найти зависимость температуры от времени. Учítывая, что число молекул, покидающих сосуд за время dt :

$$dN = -N_{ex} dt, \text{ а } N_{ex} = \Sigma \frac{n}{4} \langle v \rangle, \quad (2.29)$$

где $n = N/V$ и $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$, получаем:

$$\frac{dN}{N} = -6\alpha \sqrt{T} dt, \quad (2.30)$$

где $6\alpha = \frac{\Sigma}{V} \sqrt{\frac{k_B}{2\pi m}} = \frac{\Sigma}{V} \sqrt{\frac{R}{2\pi \mu}}$ – не изменяющаяся со временем величина.

Подставляя (2.30) в (2.29), получаем уравнение:

$$\frac{3dT}{T} = -6\alpha \sqrt{T} dt,$$

решение которого имеет вид:

$$T(t) = \frac{T_0}{\left(1 + \alpha \sqrt{T_0} \cdot t\right)^2}. \quad (2.31)$$

Количественную оценку проведем для азота в сосуде объемом 1 л при $T_0 = 300$ К. Пусть $\Sigma = 0,01$ мкм². Тогда $T(t) = 300 / \left(1 + 5,25 \cdot 10^{-10} t\right)^2$, т.е. температура уменьшится в два раза приблизительно через 25 лет.

Ответ: Температура газа в сосуде по мере вылета молекул понижается.

Задача 2.2.6. Найти: 1) температуру, при которой скоростям молекул v_1 и v_2 соответствуют одинаковые значения функции распределения Максвелла $f(v)$; 2) скорость v молекул, при которой распределение Максвелла $f(v)$ для температуры T_0 будет таким же, как и для температуры в η раз большей. Масса молекул m .

Решение

1. Запишем плотность распределения Максвелла для скоростей молекул v_1 и v_2 :

$$f(v_1) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{mv_1^2}{2k_B T} \right) 4\pi v_1^2,$$

$$f(v_2) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{mv_2^2}{2k_B T} \right) 4\pi v_2^2.$$

Из условия задачи $f(v_1) = f(v_2)$ находим

$$\exp \left(-\frac{mv_1^2}{2k_B T} \right) v_1^2 = \exp \left(-\frac{mv_2^2}{2k_B T} \right) v_2^2,$$

или

$$\frac{v_1^2}{v_2^2} = \exp \left(\frac{m(v_2^2 - v_1^2)}{2k_B T} \right). \quad (2.32)$$

Прологарифмировав (2.32), имеем

$$\ln \left(\frac{v_1^2}{v_2^2} \right) = \frac{m(v_2^2 - v_1^2)}{2k_B T}. \quad (2.33)$$

Из (2.33) получаем:

$$T = \frac{m(v_2^2 - v_1^2)}{2k_B \ln \left(\frac{v_1^2}{v_2^2} \right)} = \frac{m(v_2^2 - v_1^2)}{4k_B \ln \left(\frac{v_1}{v_2} \right)}. \quad (2.34)$$

2. Запишем плотности распределений Максвелла для двух температур T_0 и ηT_0

$$f_1(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T_0} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{mv^2}{2k_B T_0} \right) 4\pi v^2,$$

$$f_2(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B \eta T_0} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{mv^2}{2k_B \eta T_0} \right) 4\pi v^2.$$

Из условия задачи $f_{T_0}(v) = f_{\eta T_0}(v)$ находим

$$\left(\frac{m}{2\pi k_B T_0} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{mv^2}{2k_B T_0} \right) = \left(\frac{m}{2\pi k_B \eta T_0} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{mv^2}{2k_B \eta T_0} \right),$$

откуда получаем

$$\eta^{3/2} = \exp \left(\frac{mv^2(1-1/\eta)}{2k_B T_0} \right). \quad (2.35)$$

Прологарифмировав левую и правую части (2.35), получаем

$$\frac{3}{2} \ln \eta = -\frac{mv^2 \left(\frac{\eta-1}{\eta} \right)}{2k_B T_0}.$$

откуда следует

$$v = \sqrt{\frac{3 \ln \eta k_B T_0 \eta}{m(\eta-1)}}.$$

Ответ: 1) $T = \frac{m(v_2^2 - v_1^2)}{4k_B \ln \left(\frac{v_1}{v_2} \right)}$; 2) $v = \sqrt{\frac{3 \ln \eta k_B T_0 \eta}{m(\eta-1)}}.$

Задача 2.2.7. Найти среднее значение обратной скорости молекул идеального газа $\left\langle \frac{1}{v} \right\rangle$, находящегося при температуре T , если масса каждой молекулы m . Сравнить полученную величину с обратной величиной средней скорости $\frac{1}{\langle v \rangle}$.

Решение

Для определения $\langle 1/v \rangle$ используем формулу для вычисления средних значений:

$$\left\langle \frac{1}{v} \right\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{v} \cdot f(v) dv, \quad (2.36)$$

где $f(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) 4\pi v^2$ – функция распределения

Максвелла по абсолютным значениям скоростей.

Интегрируя (2.36), получаем

$$\left\langle \frac{1}{v} \right\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{v} \cdot 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv = \sqrt{\frac{2m}{\pi k_B T}}.$$

Из (2.12) следует, что $\frac{1}{\langle v \rangle} = \sqrt{\frac{\pi m}{8k_B T}},$

т.е. $\left\langle \frac{1}{v} \right\rangle : \frac{1}{\langle v \rangle} = \frac{4}{\pi}.$

Ответ: $\left\langle \frac{1}{v} \right\rangle = \sqrt{\frac{2m}{\pi k_B T}}; \quad \left\langle \frac{1}{v} \right\rangle : \frac{1}{\langle v \rangle} = \frac{4}{\pi}.$

2.3. Задачи для самостоятельного решения

Задача 2.3.1. Определите какая доля молекул идеального газа

1) имеет скорость в интервале $(v, v + dv)$ и движется под углом $(\theta, \theta + d\theta)$ к оси z и под углом $(\varphi, \varphi + d\varphi)$ к оси x ;

2) имеет скорость в интервале $(v, v + dv)$ и движется под углом $(\theta, \theta + d\theta)$ к оси z .

Ответ:

$$1) \frac{n(v, \theta, \varphi)}{n_0} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) \cdot \sin \theta d\theta d\varphi v^2 dv;$$

$$2) \frac{n(v, \theta)}{n_0} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) 2\pi \sin \theta d\theta v^2 dv.$$

Задача 2.3.2. Идеальный газ имеет молярную массу M и находится при температуре T . Найти средние значения: 1) x -компоненты скорости $\langle v_x \rangle$, 2) модуля x -компоненты скорости $\langle |v_x| \rangle$.

Ответ: $\langle v_x \rangle = 0$, $\langle |v_x| \rangle = \int_{-\infty}^0 (-v_x) f(v_x) dv_x + \int_0^{\infty} v_x f(v_x) dv_x =$

$$= 2 \int_0^{\infty} v_x f(v_x) dv_x = \sqrt{\frac{2RT}{\pi M}}.$$

Задача 2.3.3. Запишите функцию плотности вероятности, с которой скорость молекулы идеального газа вдоль выделенного направления (например, x) имеет значение v_x , а модуль скорости в перпендикулярном направлении — v_{\perp} . Температура газа T , масса молекулы m . Какова доля молекул газа, скорости которых в перпендикулярном направлении лежат в интервале $(v_{\perp}, v_{\perp} \pm \delta v_{\perp})$?

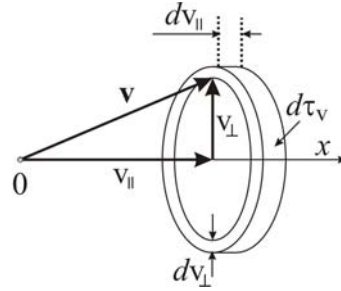


Рис. 2.7. Направления скорости молекул идеального газа и ее проекции на оси x и y .

Ответ: (см. рис.2. 7)

$$f(v_x, v_{\perp}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{mv_x^2 + mv_{\perp}^2}{2k_B T} \right] 2\pi v_{\perp},$$

$$\frac{\delta N(v_{\perp}, v_{\perp} \pm \delta v_{\perp})}{N_0} = \int_{-\infty}^{\infty} (f(v_x, v_{\perp}) \delta v_x) dv_x = \frac{m}{k_B T} \exp \left[-\frac{mv_{\perp}^2}{2k_B T} \right] v_{\perp} \delta v_{\perp}.$$

Задача 2.3.4. Найти долю молекул идеального газа, скорости которых отличаются от наиболее вероятной скорости не более чем на $\alpha = 1\%$.

Ответ: $\frac{\Delta N}{N_0} = \frac{0,08\alpha}{e\sqrt{\pi}} \approx 0,017.$

Задача 2.3.5. При какой температуре плотности вероятности для скоростей молекулы кислорода $v_1 = 300$ м/с и $v_2 = 600$ м/с одинаковы?

Ответ: $T = \frac{M(v_2^2 - v_1^2)}{4R \ln(v_2 / v_1)} \approx 380 \text{ К}.$

Задача 2.3.6. Во сколько раз должна измениться температура, чтобы максимум функции плотности распределения молекул идеального газа по скоростям уменьшился в α раз?

Ответ: увеличиться в α^2 раз.

Задача 2.3.7. Чему равно отношение числа молекул азота, x -компонента скорости которых лежит в интервале $(315 \pm 0,3) \text{ м/с}$, к числу молекул с x -компонентой скорости в интервале $(515 \pm 0,5) \text{ м/с}$ при температуре $T = 280 \text{ К}$?

Ответ: $\frac{\Delta N_1}{\Delta N_2} = \exp \left[-\frac{M(v_{x1}^2 - v_{x2}^2)}{2RT} \right] \frac{\Delta v_{x1}}{\Delta v_{x2}} \approx 0,22.$

Задача 2.3.8. В закрытом сосуде находится азот при температуре $T = 27^\circ\text{С}$ и давлении $p = 1 \text{ атм}$. Какое число ΔN молекул азота, имеющих компоненту скорости $v_\perp \geq v_0 = 1000 \text{ м/с}$, перпендикулярную стенке, ударяется ежесекундно о выделенную площадку на этой стенке? Площадь выделенной площадки $\Sigma = 1 \text{ см}^2$.

Ответ:
$$\Delta N = \Sigma \frac{p}{k_B T} \int_{v_0}^{\infty} v_x f(v_x) dv_x = \frac{p \Sigma}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \exp \left[-\frac{M v_0^2}{2RT} \right] =$$

$$= \frac{10^5 \cdot 10^{-6}}{\sqrt{2\pi \cdot 28 \cdot 10^{-3} \cdot 300 / (6 \cdot 10^{23})}} \exp \left[-\frac{28 \cdot 10^{-3} \cdot 10^6}{2 \cdot 8,31 \cdot 300} \right] \approx 4 \cdot 10^7.$$

Задача 2.3.9. Два сосуда имеют одну общую стенку. В обоих сосудах находится идеальный газ при температуре T . Давления в сосудах p_1 и $p_2 < p_1$ поддерживаются постоянными. В стенке – перегородке имеется малое отверстие, площадь которого Σ . На какое число молекул ΔN за одну секунду возрастает количество молекул газа в сосуде с меньшим давлением? Какая энергия ΔW переносится за секунду?

Ответ: $\frac{\Delta N_{12}}{\Sigma} = \frac{1}{4} n_1 \langle v_1 \rangle = p_1 (2\pi m k_B T)^{-1/2};$

$$\Delta N = \Delta N_{12} - \Delta N_{21} = \Sigma \cdot \Delta p (2\pi m k_B T)^{-1/2};$$

$$\frac{\Delta W_{12}}{\Sigma} = \int_0^\infty \left[\frac{1}{4} (n_1 f(v) dv) v \right] \cdot \frac{mv^2}{2} = p_1 \sqrt{\frac{2k_B T}{\pi m}};$$

$$\Delta W = \Delta W_{12} - \Delta W_{21} = \Sigma \cdot \Delta p \sqrt{\frac{2k_B T}{\pi m}};$$

$$\frac{\Delta W}{\Delta N} = 2k_B T > \frac{3}{2} k_B T.$$

Литература

1. Матвеев А.Н. Молекулярная физика. М: Высшая школа, 1981, §8.
2. Кикоин А.К., Кикоин И.К. Молекулярная физика. 3-е изд. СПб: Лань, 2007, §§11-18.
3. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Т.П. Термодинамика и молекулярная физика. М: Наука. 1990, §§70-76.
4. Миронова Г.А., Михеева Л.Ф., Попов В.В. Разработка семинаров по молекулярной физике. М: Изд-во Московского университета, 1988, с.53-66.
5. Миронова Г.А., Брандт Н.Н., Салецкий А.М. Молекулярная физика и термодинамика в вопросах и задачах. М: Физический факультет МГУ, 2010, гл.3.
6. Касандрова О.Н., Матвеев А.Н., Попов В.В. Пособие по решению задач молекулярной физики. М: Изд-во Московского университета, 1974, раздел I.
7. Иродов И.Е. Задачи по общей физике. 9-е изд. СПб: Лань, 2005, 2.3.

Глава 3

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БОЛЬЦМАНА

3.1. Теоретический материал

Если молекулы идеального газа, находятся при температуре T в потенциальном поле, то вероятность $dP_B(x, y, z)$, с которой молекула газа, обладающая потенциальной энергией $U(x, y, z)$, имеет координаты в интервале значений $(x, x + dx)$, $(y, y + dy)$, $(z, z + dz)$ описывается **распределением Больцмана**

$$dP_B(x, y, z) = A \exp\left(-\frac{U(x, y, z)}{k_B T}\right) dx dy dz. \quad (3.1)$$

Константа A находится из условия нормировки распределения.

3.2. Задачи с решениями

Задача 3.2.1. N_0 молекул идеального газа находятся при температуре T в закрытом вертикальном цилиндрическом сосуде в поле силы тяжести (рис. 3.1). Высота цилиндра H , площадь основания S , масса одной молекулы m . Определить: 1) зависимость концентрации молекул газа от высоты; 2) изменение этой зависимости от температуры; 3) положение центра масс газа в зависимости от T ; 4) среднее значение потенциальной энергии (в расчете на одну молекулу).

Решение

В декартовой системе координат, ось z которой направлена вертикально вверх вдоль оси цилиндра (рис. 3.1), потенциальная энергия молекулы зависит только от координаты z . В этом случае элемент объема, в котором молекулы газа обладают одинаковой потенциальной энергией, можно записать в виде:

$$dV = S dz.$$

Пусть потенциальная энергия молекулы на дне цилиндра (в точке $z = 0$) равна нулю, тогда потенциальная энергия молекулы, имеющей координату z ,

$$U(z) = mgz, \quad (3.2)$$

где m – масса молекулы. Распределение Больцмана для молекул идеального газа, находящихся в поле силы тяжести, имеет вид:

$$dP_B(z) = A \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right) S dz, \quad (3.3)$$

где плотность вероятности:

$$f_B(z) = AS \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right). \quad (3.4)$$

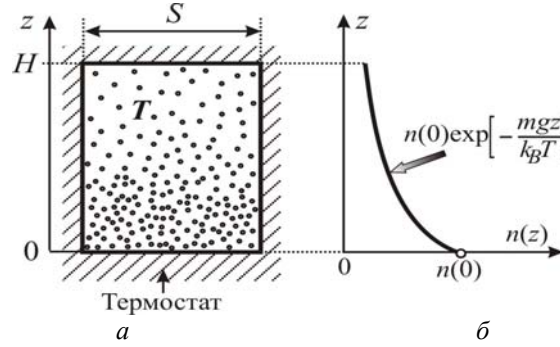


Рис. 3.1 *а* – N_0 молекул идеального газа находятся в закрытом вертикальном цилиндрическом сосуде (термостате) при температуре T . Высота цилиндра H , площадь основания S . *б* – зависимость концентрации молекул $n(z)$ от высоты z .

Константу A определяем из условия нормировки:

$$\int_0^H A \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right) S dz = 1, \quad (3.5)$$

$$A = \left\{ S \cdot \int_0^H \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right) dz \right\}^{-1} = \frac{a / (H \cdot S)}{1 - \exp(-a)},$$

где $a = \frac{mgH}{k_B T} = \frac{MgH}{RT}$ – безразмерная величина, молярная масса

$M = N_A m$, R – универсальная газовая постоянная, N_A – число Авогадро.

Используя распределение (3.3), определим число частиц $dN(z)$, находящихся в слое $(z, z + dz)$, то есть в объеме $dV = S dz$:

$$dN(z) = N_0 dP_B(z) \quad (3.6)$$

и концентрацию молекул в слое $(z, z + dz)$:

$$n(z) = \frac{dN(z)}{Sdz} = \frac{N_0 dP_B(z)}{Sdz} = N_0 A \exp\left(-\frac{U(z)}{k_B T}\right). \quad (3.7)$$

Здесь N_0 – полное число молекул в цилиндрическом сосуде. Зная $n(z)$, можно определить среднее значение любой функции от z , например, $\langle mgz \rangle$ (см. ниже).

Константу A можно связать с концентрацией молекул у дна сосуда воспользовавшись соотношением (3.7):

$$n(0) = A \cdot N_0, \quad (3.8)$$

или с плотностью вероятности нахождения молекулы у дна сосуда – с помощью соотношения (3.4):

$$f_B(0) = A \cdot S. \quad (3.9)$$

С учетом (3.4) зависимость концентрации (3.7) молекул от высоты может быть представлена в виде (рис. 3.1б):

$$n(z) = n(0) \cdot \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right). \quad (3.10)$$

Концентрацию $n(0)$ молекул у дна сосуда выразим через среднюю концентрацию молекул $\langle n \rangle = \frac{N_0}{SH}$:

$$n(0) = AN_0 = \langle n \rangle \frac{a}{1 - \exp(-a)}. \quad (3.11)$$

Проанализируем изменение концентрации у дна сосуда при изменении температуры в двух предельных случаях.

При низких температурах $a = \frac{mgH}{k_B T} = \frac{MgH}{RT} \gg 1$ и

$$n(0) \approx \langle n \rangle \cdot \frac{mgH}{k_B T} \rightarrow \infty,$$

то есть все молекулы собираются на дне сосуда.

При высоких температурах $a = \frac{mgH}{k_B T} \ll 1$ и

$$n(0) \approx \langle n \rangle a \left[1 - \left(1 - a + a^2 / 2 - \dots \right) \right]^{-1} \approx \langle n \rangle (1 + a/2) = \langle n \rangle \left(1 + \frac{mgH}{2k_B T} \right),$$

т.е. плотность молекул на дне приближается к среднему значению. В случае высоких температур плотность молекул на высоте z :

$$\begin{aligned} n(z; T \gg mgH / k_B) &\approx \langle n \rangle \left[1 + \frac{mgH}{2k_B T} \right] \exp \left(-\frac{mgz}{k_B T} \right) \approx \\ &\approx \langle n \rangle \left[1 + \frac{mgH}{2k_B T} \right] \left[1 - \frac{mgz}{k_B T} \right]. \end{aligned}$$

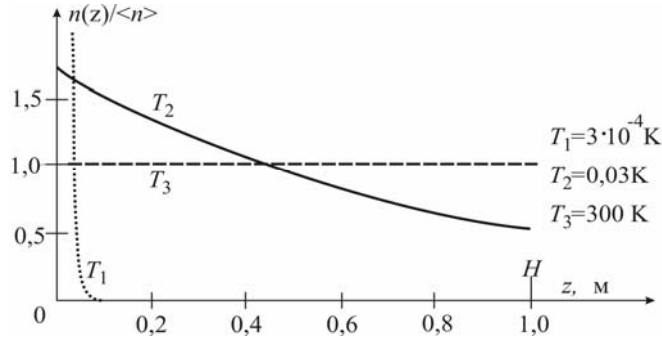


Рис. 3.2. Зависимость концентрации молекул n (нормированное на $\langle n \rangle$) от z для трех температур: $T_1 \rightarrow 0$, $T_2 > mgH/k_B$, $T_3 \gg mgH/k_B$ ($M=30$ г/моль, $H=1$ м).

На рис. 3.2 представлены зависимости $n(z)$ для трех температур: $T_1 < T_2 < T_3$, ($T_1 \rightarrow 0$, $T_2 > mgH/k_B$, $T_3 \gg mgH/k_B$).

При $T_3 \rightarrow \infty$ концентрация $n_3(z) \rightarrow \langle n \rangle$, что соответствует равномерному распределению частиц по высоте. Заметим, что площадь под кривой $n(z)$ есть константа, равная $\int_0^H n(z) dz = \frac{N_0}{S}$.

Координата z_c центра масс по определению равна

$$z_c = \frac{\int z \rho(z) d\tau}{\int \rho(z) d\tau} = \frac{\int_0^H z \cdot mn(z) \cdot S dz}{mN_0} = \int_0^H z \frac{n(z)}{N_0} S dz =$$

$$= \langle z \rangle = \frac{n(0)}{\langle n \rangle} \frac{H}{a^2} \int_0^a y \exp(-y) dy, \quad (3.12)$$

где $y = \frac{mgz}{k_B T}$. Учитывая, что $\int_0^a y \exp(-y) dy = 1 - (1+a) \exp(-a)$, и используя выражение (3.11), для координаты центра масс получаем:

$$z_c = \frac{a}{1 - \exp(-a)} \cdot \frac{H}{a^2} [1 - (1+a) \exp(-a)] = H \cdot \frac{e^a - (1+a)}{a(e^a - 1)}. \quad (3.13)$$

В предельных случаях:

1) низких температур ($T \rightarrow 0$, $a = \frac{mgH}{k_B T} \gg 1$):

$$z_c \approx \frac{H}{a} = \frac{k_B T}{mg} \rightarrow 0.$$

2) высоких температур ($T \rightarrow \infty$, $a = \frac{mgH}{k_B T} \ll 1$):

$$z_c \approx H \frac{a^2 / 2 + a^3 / 6}{a(a + a^2 / 2)} = \frac{H}{2} \frac{(1 + a / 3)}{(1 + a / 2)} \approx$$

$$\approx \frac{H}{2} (1 + a / 3)(1 - a / 2) \approx \frac{H}{2} \left(1 - \frac{mgH}{6k_B T} \right).$$

Средняя потенциальная энергия в расчете на одну молекулу газа связана с координатой центра масс z_c соотношением:

$$\langle \epsilon_{\text{пот}} \rangle = \langle mgz \rangle = mg \langle z \rangle = mgz_c.$$

Таким образом,

$$\langle \epsilon_{\text{пот}} \rangle = mgH \frac{e^a - (1+a)}{a(e^a - 1)} = k_B T \frac{\exp\left(\frac{MgH}{RT}\right) - \left[1 + \frac{MgH}{RT}\right]}{\exp\left(\frac{MgH}{RT}\right) - 1}. \quad (3.14)$$

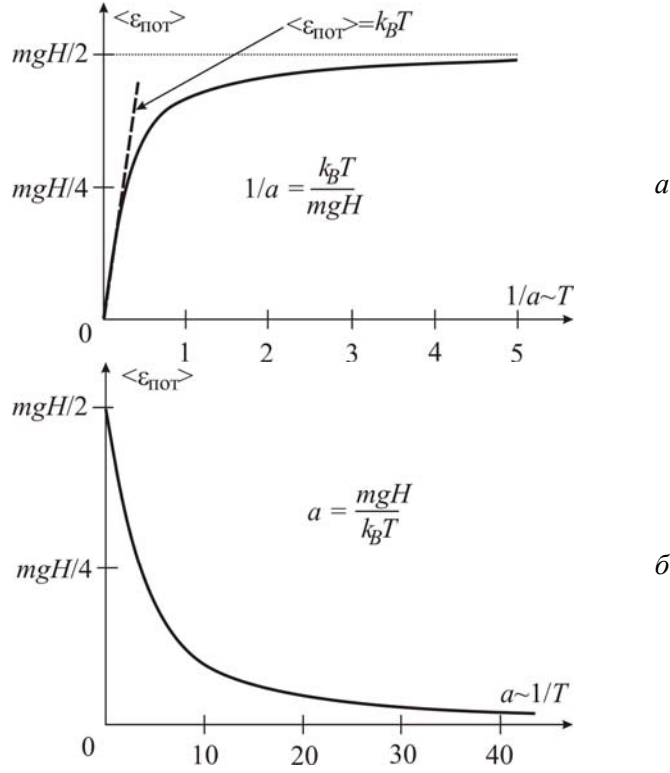


Рис. 3.3. Зависимости $\langle \epsilon_{\text{пот}} \rangle$ от $\frac{1}{a} = \frac{k_B T}{mgH} \sim T$ (а) и от $a = \frac{mgH}{k_B T} \sim \frac{1}{T}$ (б)

Зависимость средней потенциальной энергии молекулы от T (рис. 3.3а) и от обратной температуры $1/T$ (рис. 3.3б) аналогична зависимости $z_c(T)$, т.е.

1) при низких температурах ($T \rightarrow 0$, $a = \frac{mgH}{k_B T} \gg 1$):

$$\langle \epsilon_{\text{пот}} \rangle \approx k_B T; \quad (3.15)$$

2) при высоких температурах ($T \rightarrow \infty$, $a = \frac{mgH}{k_B T} \ll 1$):

$$\langle \varepsilon_{\text{пот}} \rangle \approx \frac{mgH}{2} \left(1 - \frac{mgH}{6k_B T} \right) \rightarrow \frac{mgH}{2}. \quad (3.16)$$

Численные оценки для воздуха при комнатной температуре $T = 300$ К, $H = 1$ м, $M = 30$ г / моль дают:

$$a = \frac{MgH}{RT} = 1,2 \cdot 10^{-4} \ll 1,$$

$$\langle \varepsilon_{\text{пот}} \rangle \approx \frac{mgH}{2} (1 - 2 \cdot 10^{-5}) \approx \frac{mgH}{2},$$

т.е. реализуется случай высоких температур.

Следует отметить, что средняя потенциальная энергия в поле силы тяжести для различных молекул воздуха (N_2 , O_2 , и др.) неодинакова в отличие от кинетической энергии теплового движения.

Замечание. При термодинамическом равновесии температура газа, находящегося в поле силы тяжести, постоянна по высоте. С молекулярно-кинетической точки зрения кажется на первый

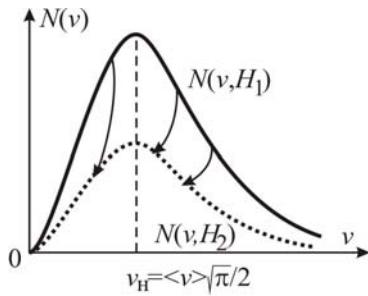


Рис. 3.4. Зависимость концентрации молекул, обладающих скоростями v , от величины v на высоте H_1 над поверхностью Земли и на высоте $H_2 > H_1$.

взгляд, что температура газа (как параметр, связанный со средней кинетической энергией молекул) должна убывать с высотой, так как летящая вверх молекула замедляется полем тяжести, а летящая вниз – ускоряется.

Однако отношение числа быстрых и медленных молекул (определяемое рас-пределением Максвелла по скоростям) и средняя энергия (а значит, и температура) не меняются по высоте. Причина заключается в том, что с увеличением высоты концентрация молекул

уменьшается.

На рис. 3.4 изображены распределения молекул по скоростям на разных высотах: H_1 (сплошная линия) и $H_2 > H_1$ (пунктирная

линия). Стрелками указаны возможные переходы частиц при их перемещении вверх (с увеличением высоты), когда потенциальная энергия увеличивается за счет уменьшения кинетической энергии. Максимумы кривых не смещены друг относительно друга, что означает $\langle v_1 \rangle = \langle v_2 \rangle$ или $T_1 = T_2$.

Ответ: 1. $n(z) = n(0) \cdot \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right)$; 2. при низких

температурах $n(0) \approx \langle n \rangle \cdot \frac{mgH}{k_B T} \rightarrow \infty$, все молекулы собираются на дне сосуда; в случае высоких температур плотность молекул на высоте z : $n(z; T \gg mgH / k_B) \approx \langle n \rangle \left[1 + \frac{mgH}{2k_B T} \right] \left[1 - \frac{mgz}{k_B T} \right]$;

$$3. z_c = H \cdot \frac{e^a - (1 + a)}{a(e^a - 1)}, \quad a = \frac{mgH}{k_B T};$$

$$4. \langle \epsilon_{\text{пот}} \rangle = k_B T \frac{\exp\left(\frac{MgH}{RT}\right) - \left[1 + \frac{MgH}{RT} \right]}{\exp\left(\frac{MgH}{RT}\right) - 1}.$$

Задача 3.2.2. Идеальный газ, имеющий температуру T , находится в цилиндрическом сосуде, который вращается вокруг своей оси с угловой скоростью ω (рис. 3.5). Радиус цилиндра R , высота H . Найти распределение давления газа вдоль радиуса цилиндрического сосуда, а также давление газа на боковую стенку цилиндра. Число молекул газа в сосуде N_0 . Масса одной молекулы m . Силой тяжести пренебречь.

Решение

В неинерциальной системе отсчета, связанной с вращающимся цилиндром, на молекулу идеального газа действует центробежная

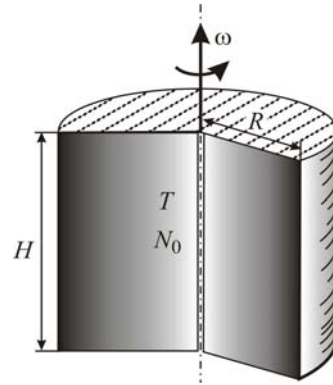


Рис. 3.5. Закрытый цилиндрический сосуд, заполненный N_0 молекулами идеального газа, вращается вокруг своей оси с угловой скоростью ω при температуре T .

сила инерции, величина которой зависит от расстояния r молекулы до оси вращения:

$$f_{\text{цб}} = m\omega^2 r. \quad (3.17)$$

Энергия молекулы, находящейся на расстоянии r от оси цилиндра, равна (по определению потенциальной энергии) работе центробежных сил при перемещении молекулы из данной точки r в точку $r = 0$, где ее потенциальная энергия равна нулю:

$$\varepsilon_{\text{пот}} = \int_r^0 (\mathbf{f}_{\text{цб}} d\mathbf{r}) = \int_r^0 m\omega^2 r(-dr)(-1) = -\frac{1}{2} m\omega^2 r^2. \quad (3.18)$$

Вероятность обнаружить молекулу в элементарном объеме $dV = 2\pi r H dr$ (тонкий цилиндрический слой с радиусами r и $r + dr$) определяется распределением Больцмана:

$$dP(r) = A \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\text{пот}}}{k_B T}\right) d\tau_r = A \exp\left(\frac{m\omega^2 r^2}{2k_B T}\right) 2\pi r H dr. \quad (3.19)$$

Константу A находим из условия нормировки:

$$A = \left[2\pi H \int_0^R \exp\left(\frac{m\omega^2 r^2}{2k_B T}\right) r dr \right]^{-1} = \frac{a}{\pi H R^2 (e^a - 1)}, \quad (3.20)$$

где $a = \frac{m\omega^2 R^2}{2k_B T}$.

Число молекул, имеющих координаты в интервале $(r, r + dr)$:

$$dN(r) = N_0 dP(r).$$

Концентрация молекул на расстоянии r от оси вращения:

$$\begin{aligned} n(r) &= \frac{dN(r)}{2\pi r H dr} = N_0 A \exp\left(\frac{m\omega^2 r^2}{2k_B T}\right) = n_0 (H \pi R^2 A) \exp\left(\frac{m\omega^2 r^2}{2k_B T}\right) = \\ &= n_0 \frac{a}{e^a - 1} \exp\left(\frac{m\omega^2 r^2}{2k_B T}\right), \end{aligned} \quad (3.21)$$

где $n_0 = \frac{N_0}{H \pi R^2}$ – средняя концентрация молекул в объеме цилиндра.

Давление на расстоянии r от оси вращения (рис. 3.6):

$$p(r) = n(r)k_B T = N_0 k_B T \cdot A \exp\left(\frac{m\omega^2 r^2}{2k_B T}\right) =$$

$$= n_0 \frac{m\omega^2 R^2 / 2}{\exp\left(\frac{m\omega^2 R^2}{2k_B T}\right) - 1} \exp\left(\frac{m\omega^2 r^2}{2k_B T}\right). \quad (3.22)$$

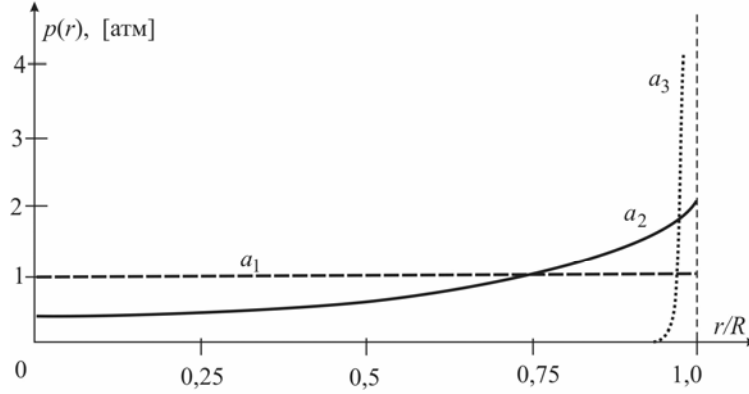


Рис. 3.6. Зависимость давления газа p в сосуде от расстояния r (нормированного на R) от оси вращения при условии, что температура T постоянна и определяется из условия $n_0 k_B T = 1$ атм, где $n_0 = N_0 / (H \pi R^2)$. Кривые рассчитаны для различных a , соответствующих разным скоростям вращения: $a_1 = 1,5 \cdot 10^{-2}$, $a_2 = 1,5$, $a_3 = 75$.

Давление на боковую стенку:

$$p(R) = n_0 \frac{m\omega^2 R^2}{2} \left[1 - \exp\left(\frac{m\omega^2 R^2}{2k_B T}\right) \right]^{-1}. \quad (3.23)$$

В предельных случаях имеем (см. рис. 3.6):

1) При малых скоростях вращения (или при высоких температурах) $a_1 = \frac{m\omega^2 R^2}{2k_B T} \ll 1$, и можно пренебречь влиянием центробежных сил:

$$p(R) \approx n_0 \frac{m\omega^2 R^2}{2} \cdot \frac{k_B T}{m\omega^2 R^2} = n_0 k_B T.$$

2) При высоких скоростях вращения (или при низких температурах), т.е. в пределе $a_3 = \frac{m\omega^2 R^2}{2k_B T} \gg 1$, давление на боковую стенку сосуда создается всеми молекулами, собирающимися у стенки сосуда:

$$p(R) \approx n_0 \frac{m\omega^2 R^2}{2} = \frac{N_0}{H\pi R^2} \cdot \frac{m\omega^2 R^2}{2} = N_0 \frac{f_{цб}}{S},$$

где $S = 2\pi RH$ – площадь боковой стенки цилиндра.

Ответ:
$$p(r) = \frac{1}{2} n_0 m \omega^2 R^2 \exp\left(\frac{m\omega^2 r^2}{2k_B T}\right) \left[\exp\left(\frac{m\omega^2 R^2}{2k_B T}\right) - 1 \right]^{-1},$$

$$p(R) = \frac{1}{2} n_0 m \omega^2 R^2 \left[1 - \exp\left(\frac{m\omega^2 R^2}{2k_B T}\right) \right]^{-1}.$$

Задача 3.2.3. Убедитесь, что в условиях предыдущей задачи $\langle \epsilon_{\text{пот}} \rangle \neq k_B T / 2$.

Решение

Вычисление средней потенциальной энергии приводит к сложной зависимости от температуры:

$$\begin{aligned} -\langle \epsilon_{\text{пот}} \rangle &= \frac{1}{N_0} \int \left(m\omega^2 r^2 / 2 \right) dN(r) = \\ &= \int_0^R \left(m\omega^2 r^2 / 2 \right) A \exp\left(\frac{m\omega^2 r^2}{2k_B T}\right) 2\pi r H dr = \\ &= k_B T \left(\frac{ae^a}{(e^a - 1)} - 1 \right) = \frac{m\omega^2 R^2}{2} \left(\frac{e^a}{(e^a - 1)} - \frac{1}{a} \right). \end{aligned}$$

Полученная зависимость потенциальной энергии от параметра

$$\frac{1}{a} = \frac{k_B T}{m\omega^2 R^2 / 2} \text{ представлена на рис. 3.7.}$$

В предельном случае низких температур (при

$$a = \frac{m\omega^2 R^2}{2k_B T} \gg 1):$$

$$\langle \varepsilon_{\text{пот}} \rangle \approx -\frac{m\omega^2 R^2}{2};$$

при высоких температурах ($a \ll 1$):

$$\langle \varepsilon_{\text{пот}} \rangle \approx -\frac{m\omega^2 R^2}{4}.$$

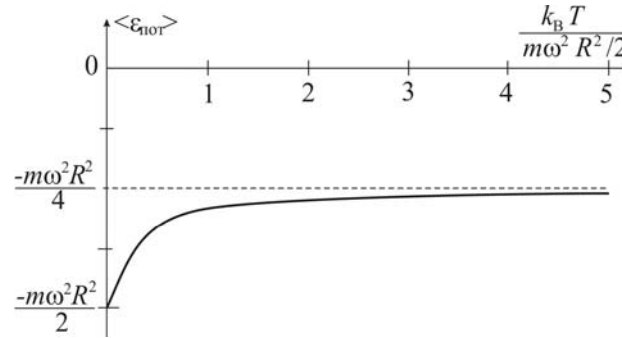


Рис. 3.7. Зависимость $\langle \varepsilon_{\text{пот}} \rangle$ от температуры от параметра $\frac{1}{a} = \frac{k_B T}{m\omega^2 R^2/2} \sim T$.

Ответ: $\langle \varepsilon_{\text{пот}} \rangle = -\frac{m\omega^2 R^2}{2} \left(\frac{e^a}{(e^a - 1)} - \frac{1}{a} \right)$, где $a = \frac{m\omega^2 R^2}{2k_B T}$.

Задача 3.2.4. Два цилиндрических сосуда находятся на разных высотах в поле силы тяжести и соединены друг с другом тонкой трубкой, объемом которой можно пренебречь по сравнению с объемами сосудов V_1 и V_2 (рис.3.8). Оси цилиндров вертикальны. Высота цилиндров $H \ll h$, где h – длина трубки, соединяющей сосуды. Полное число молекул идеального одноатомного газа, заполняющего сосуды, равно N_0 . Температура T .

1) Не производя точных вычислений, нарисуйте примерный график зависимости средней энергии $\langle E \rangle$ системы от температуры T .

2) Определите среднее значение полной энергии газа $\langle E \rangle$ в пределах очень низкой и очень высокой температур?

3) Вблизи какой температуры T_k происходит переход энергии от низкотемпературной до высокотемпературной предельной

зависимостей?

4) Получите точное выражение для средней энергии $\langle E \rangle$ системы.

5) Определите отношение числа молекул N_2 / N_1 в сосудах и отношение давлений газа в них p_2 / p_1 .

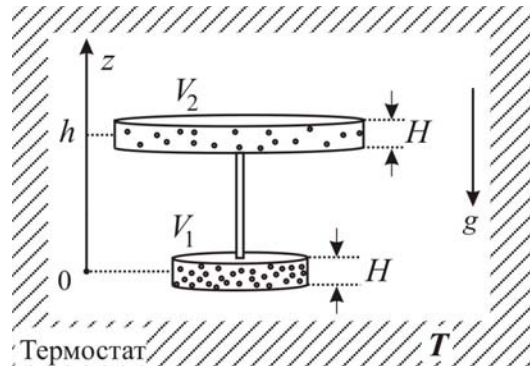


Рис. 3.8. Два вертикальных цилиндрических сосуда расположены в поле силы тяжести один над другим на расстоянии h и соединены тонкой трубкой, объемом которой можно пренебречь. Сосуды заполнены идеальным газом и имеют объемы V_1 и V_2 . Высота цилиндров $H \ll h$.

Решение

Так как температура газа в обоих сосудах одинакова, средняя кинетическая энергия молекул в обоих сосудах также одинакова. Для одноатомного газа средняя энергия, приходящаяся на одну молекулу, равна $\langle \epsilon_{\text{кин}} \rangle = 3k_B T / 2$. Потенциальная энергия молекул в верхнем сосуде на $mgh = \Delta$ больше, чем в нижнем. Таким образом, полная энергия системы $\langle E \rangle$ зависит от распределения молекул по сосудам. На это распределение оказывают влияние два фактора: температура и поле силы тяжести, стремящееся собрать все молекулы в нижнем сосуде. Поэтому характерным параметром в данной задаче является величина

$$a = \frac{mgh}{k_B T}. \quad (3.24)$$

При низких температурах $a = \frac{mgh}{k_B T} \gg 1$ кинетическая энергия молекулы не позволяет ей преодолеть потенциальный барьер

$\Delta = mgh$ и перейти в верхний сосуд. Поэтому естественно ожидать, что энергия будет приблизительно линейно расти с температурой вплоть до характерного значения температуры, когда $a = \frac{mgh}{k_B T} \approx 1$:

$$T_k = \frac{mgh}{k_B}. \quad (3.25)$$

В пределе очень высоких температур $\left(a = \frac{mgh}{k_B T} \ll 1\right)$ потенциальный барьер перестает оказывать влияние на распределение молекул по высоте: молекулы свободно и равновероятно занимают все доступное пространство. В этой области температур полная энергия также приблизительно линейно растет с температурой, но имеет постоянное, не зависящее от температуры слагаемое, равное потенциальной энергии молекул, находящихся в верхнем объеме: $mgh \cdot N_2 = mgh \langle n \rangle V_2$ (рис.3.9).

Точный расчет средней полной энергии системы

$$\langle E \rangle = \langle E_{\text{кин}} \rangle + \langle E_{\text{пот}} \rangle \quad (3.26)$$

сводится к вычислению средней потенциальной энергии $\langle E_{\text{пот}} \rangle$, так как для средней кинетической энергии $\langle E_{\text{кин}} \rangle$ молекул одноатомного идеального газа можно использовать известное выражение:

$$\langle E_{\text{кин}} \rangle = \frac{3}{2} N_0 k_B T. \quad (3.27)$$

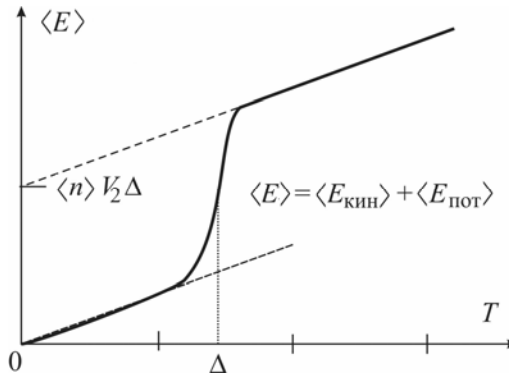


Рис. 3.9. Качественная зависимость средней полной энергии газа от температуры.

Распределение молекул по высоте z (вероятность нахождения в объеме dV на высоте z) описывается распределением Больцмана:

$$dP(z) = A \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\text{пот}}}{k_B T}\right) dV. \quad (3.28)$$

Положим потенциальную энергию молекул, находящихся в нижнем сосуде, равной нулю.

Константа A находится из условия нормировки, которое в данной задаче принимает вид:

$$1 = \sum_{V_1, V_2} dP(z) = A \left[\int_{V_1} e^{-\frac{0}{k_B T}} dV + \int_{V_2} e^{-\frac{\Delta}{k_B T}} dV \right] = A \left[V_1 + V_2 e^{-\frac{\Delta}{k_B T}} \right],$$

$$A = \left[V_1 + V_2 e^{-\frac{\Delta}{k_B T}} \right]^{-1}. \quad (3.29)$$

Средняя потенциальная энергия одной молекулы определяется по формуле средних значений:

$$\langle \varepsilon_{\text{пот}} \rangle = \int_{V_1+V_2} \varepsilon_{\text{пот}} dP(z) = A \left[\int_{V_1} 0 \cdot e^{-\frac{0}{k_B T}} dV + \int_{V_2} \Delta \cdot e^{-\frac{\Delta}{k_B T}} dV \right] =$$

$$= \Delta \cdot A V_2 e^{-\frac{\Delta}{k_B T}}.$$

Подставляя значение константы A из (3.29), получаем:

$$\langle \varepsilon_{\text{пот}} \rangle = \frac{\Delta \cdot V_2 e^{-\frac{\Delta}{k_B T}}}{V_1 + V_2 e^{-\frac{\Delta}{k_B T}}}. \quad (3.30)$$

График зависимости $\langle \varepsilon_{\text{пот}} \rangle$ (3.30) от температуры представлен на рис. 3.10 для случая $V_2 = 2V_1$.

Окончательно, для средней полной энергии системы получаем:

$$\langle E \rangle = N_0 [\langle \varepsilon_{\text{кин}} \rangle + \langle \varepsilon_{\text{пот}} \rangle] = N_0 \left[\frac{3}{2} k_B T + \frac{\Delta \cdot V_2 e^{-\frac{\Delta}{k_B T}}}{V_1 + V_2 e^{-\frac{\Delta}{k_B T}}} \right]. \quad (3.31)$$

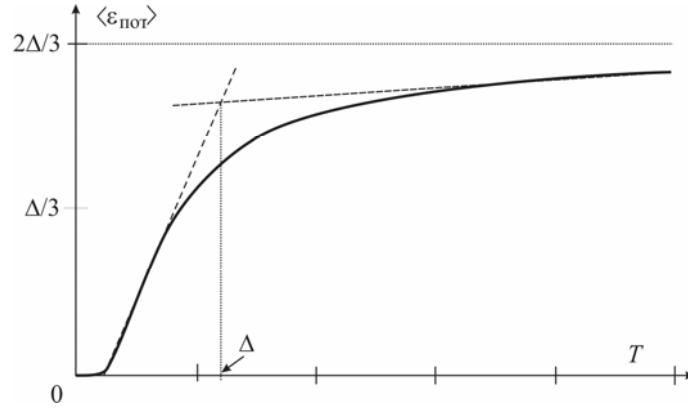


Рис. 3.10. Средняя потенциальная энергия $\langle \epsilon_{\text{пот}} \rangle$ одной молекулы в зависимости от температуры при $V_2 = 2V_1$.

При низких температурах $\left(a = \frac{\Delta}{k_B T} \gg 1\right)$ все молекулы находятся в нижнем объеме, $\langle \epsilon_{\text{пот}} \rangle \rightarrow \Delta \cdot \frac{V_2}{V_1} \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right) \rightarrow 0$ (см. рис. 3.10), и

$$\langle E \rangle \approx N_0 \left[\frac{3}{2} k_B T + \Delta \cdot \frac{V_2}{V_1} e^{-\frac{\Delta}{k_B T}} \right] \rightarrow \frac{3}{2} N_0 k_B T.$$

При высоких температурах $\left(a = \frac{\Delta}{k_B T} \ll 1\right)$ молекулы распределены равномерно по всему объему, $\langle \epsilon_{\text{пот}} \rangle \rightarrow \Delta \frac{V_2}{V_1 + V_2}$ (см. рис. 3.10), и

$$\langle E \rangle \approx N_0 \frac{3}{2} k_B T + \Delta \cdot \langle n \rangle V_2,$$

где $\langle n \rangle = \frac{N_0}{V_1 + V_2}$ – средняя концентрация молекул. Система стремится к равномерному распределению частиц по объему $V_1 + V_2$:

$$N_1 \rightarrow \langle n \rangle V_1, \quad N_2 \rightarrow \langle n \rangle V_2.$$

Число частиц в сосудах:

$$N_1 = N_0 P(V_1) = N_0 A e^{-\frac{0}{k_B T}} V_1 = N_0 A V_1,$$

$$N_2 = N_0 P(V_2) = N_0 A e^{-\frac{\Delta}{k_B T}} V_2.$$

Отношение числа частиц в сосудах:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{V_2}{V_1} e^{-\frac{\Delta}{k_B T}}.$$

Отношение концентраций молекул в сосудах:

$$\frac{n_2}{n_1} = e^{-\frac{\Delta}{k_B T}}. \quad (3.32)$$

Отношение давлений определяется отношением концентраций:

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{n_2 k_B T}{n_1 k_B T} = \frac{n_2}{n_1} = \exp\left[-\frac{\Delta}{k_B T}\right]. \quad (3.33)$$

Ответ: 1) см. рис. 3.9;

2) При низких температурах ($a = \Delta/(k_B T) \gg 1$) все молекулы находятся в нижнем объеме, $\langle E \rangle \rightarrow (3/2)N_0 k_B T$. При высоких температурах ($a = \Delta/(k_B T) \ll 1$) молекулы распределены равномерно по всему объему, $\langle E \rangle \approx (3/2)N_0 k_B T + \Delta \cdot \langle n \rangle V_2$, где $\langle n \rangle = N_0/(V_1 + V_2)$ – средняя концентрация молекул;

$$3) T_k = \frac{mgh}{k_B};$$

$$4) \langle E \rangle = \frac{3}{2} N_0 k_B T + N_0 \Delta \cdot V_2 e^{-\frac{\Delta}{k_B T}} \left[V_1 + V_2 e^{-\frac{\Delta}{k_B T}} \right]^{-1};$$

$$5) \frac{N_2}{N_1} = \frac{V_2}{V_1} e^{-\frac{\Delta}{k_B T}}, \quad \frac{p_2}{p_1} = \frac{n_2}{n_1} = \exp\left[-\frac{\Delta}{k_B T}\right].$$

Задача 3.2.5. Будем считать, что температура воздуха не изменяется с высотой (изотермическая модель атмосферы), а воздух представляет собой смесь идеальных газов.

1. Определить изменение состава воздуха с высотой при постоянной температуре T .

2. Найти среднюю потенциальную энергию $\langle \epsilon_{\text{пот}} \rangle$ молекулы газа в изотермической земной атмосфере при условии однородности поля силы тяжести.

3. Оценить полное число молекул в изотермической атмосфере.

4. Оценить высоту изотермической атмосферы, т.е. толщину изотермического слоя атмосферы при постоянной плотности воздуха, равной плотности воздуха $n(0)$ у поверхности Земли.

Решение

Направим ось z перпендикулярно поверхности Земли вверх, начало отсчета $z = 0$ выберем на поверхности Земли (рис. 3.12).

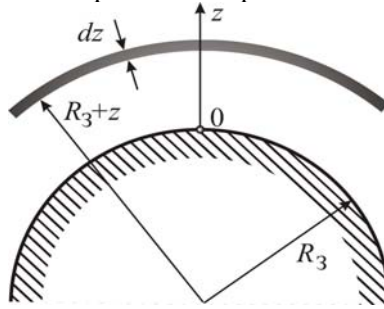


Рис. 3.12. Ось координат z направлена перпендикулярно поверхности Земли (R_3 – радиус Земли). Темной полоской толщиной dz выделен слой атмосферы.

В рамках применимости модели идеального газа распределение молекул, массой m , по высоте не зависит от наличия молекул другой массы. Распределение молекул по высоте z описывается распределением Больцмана:

$$dP_m(z) = A \cdot \exp \left[-\frac{mgz}{k_B T} \right] \cdot 4\pi(R_3 + z)^2 dz, \quad (3.34)$$

где $4\pi(R_3 + z)^2 dz$ – объем сферического слоя атмосферы на высоте z , R_3 – радиус Земли.

Если полное число молекул с массой m обозначить N_{0m} , то на высоте z находится $dN_m(z) \approx N_{0m} dP_m(z)$ молекул, а их с концентрация равна

$$n_m(z) = \frac{dN_m(z)}{4\pi(R_3 + z)^2 dz} = N_{0m} A \exp\left[-\frac{mgz}{k_B T}\right] = n_m(0) \exp\left[-\frac{mgz}{k_B T}\right]. \quad (3.35)$$

Коэффициент $n_m(0)$ перед экспонентой равен концентрации молекул с массой m у поверхности Земли:

$$n_m(0) \approx N_{0m} \cdot A. \quad (3.36)$$

1. На рис. 3.13 представлены зависимости от высоты концентрации молекул, имеющих разные массы $m_1 < m_2$ (см. (3.10) и (3.11)):

$$n_1(z) \approx n_1(0) \exp\left[-\frac{m_1 gz}{k_B T}\right], \quad n_2(z) \approx n_2(0) \exp\left[-\frac{m_2 gz}{k_B T}\right].$$

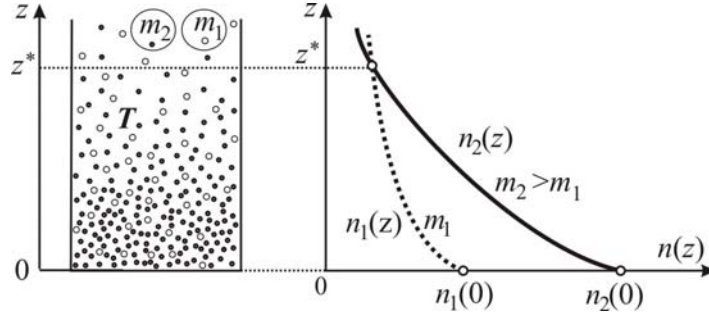


Рис. 3.13. Изменение с высотой z концентрации молекул, имеющих разные массы $m_1 < m_2$, при температуре T .

Изменение отношения концентраций $\xi(z)$ частиц с высотой связано с $\Delta m = m_2 - m_1$:

$$\xi(z) = \frac{n_1(z)}{n_2(z)} = \xi(0) \cdot \exp\left[\frac{\Delta m gz}{k_B T}\right]. \quad (3.37)$$

При постоянной T с увеличением высоты происходит обеднение воздуха тяжелыми молекулами. Оценим высоту z^* , на которой концентрации молекул азота N_2 и гелия He могли бы быть одинаковы, если у поверхности Земли

$$n_2(N_2, 0) \approx 78\%, \quad n_1(He, 0) \approx 5,2 \cdot 10^{-4}\% :$$

$$\xi(z^*) = 1 = \frac{n_1(He, 0)}{n_2(N_2, 0)} \cdot \exp\left[\frac{\Delta M g z^*}{RT}\right], \quad (3.38)$$

где $\Delta M = N_A \Delta m$.

Из (3.38) получаем

$$z^* = \frac{RT}{\Delta M g} \ln \frac{n_2(N_2, 0)}{n_1(He, 0)} \approx 124 \text{ км}.$$

Прежде чем определить значение константы A в распределении молекул, обратим внимание на степень экспоненты в распределении Больцмана:

$$\frac{mgz}{k_B T} = \left(\frac{mgR_3}{k_B T} \right) \frac{z}{R_3}.$$

Для средней молярной массы молекул воздуха $M = 29 \text{ г/моль}$ и при температуре $T = 273 \text{ К}$ получаем

$$\frac{mgR_3}{k_B T} \frac{z}{R_3} = \frac{MgR_3}{RT} \frac{z}{R_3} \approx \frac{29 \cdot 10^{-3} \cdot 9,8 \cdot 6400 \cdot 10^3}{8,31 \cdot 273} \frac{z}{R_3} \approx 800 \frac{z}{R_3}.$$

Это означает, что вероятность имеет существенные значения только для $z \ll R_3$, и в этом случае можно положить:

$$(R_3 + z)^2 \approx R_3^2.$$

Распределение (3.34) принимает вид

$$dP_m(z) \approx A \cdot \exp\left[-\frac{mgz}{k_B T}\right] \cdot 4\pi R_3^2 dz. \quad (3.39)$$

Константа A находится из условия нормировки $\int_0^\infty dP_m(z) = 1$:

$$A \cdot 4\pi R_3^2 \frac{k_B T}{mg} \int_0^\infty e^{-x} dx = 1,$$

$$A = \frac{mg}{k_B T 4\pi R_3^2}. \quad (3.40)$$

Окончательно для вероятности получаем:

$$dP_m(z) \approx \frac{mg}{k_B T} \exp\left[-\frac{mgz}{k_B T}\right] dz, \quad (3.41)$$

а для концентрации –

$$n(z) \approx n(0) \exp\left[-\frac{mgz}{k_B T}\right].$$

2. Среднюю потенциальную энергию одной молекулы можно найти по формуле для средних значений при известной функции распределения

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon_{\text{пот}} \rangle &= \int_0^\infty mgz \cdot dP_m(z) = \int_0^\infty mgz \frac{mg}{k_B T} \exp\left[-\frac{mgz}{k_B T}\right] dz = \\ &= k_B T \int_0^\infty x e^{-x} dx = k_B T. \end{aligned}$$

3. При вычислении полного числа молекул N_0 в изотермической атмосфере будем считать все молекулы одинаковыми со средней молярной массой M . Тогда можно воспользоваться полученным ранее соотношением (3.36) с учетом (3.40) или вычислить N_0 , используя распределение (3.35) для концентрации:

$$\begin{aligned} N_0 &= \int_0^\infty n(z) 4\pi(R_3 + z)^2 dz = \\ &= \int_0^\infty n(0) \cdot \exp\left[-\frac{mgz}{k_B T}\right] 4\pi(R_3 + z)^2 dz \approx \\ &\approx n(0) 4\pi R_3^2 \int_0^\infty \exp\left[-\frac{mgz}{k_B T}\right] \left(1 + 2\frac{z}{R_3} + \dots\right) dz \approx n(0) 4\pi R_3^2 z_0, \quad (3.42) \end{aligned}$$

где $n(0)$ – концентрация всех молекул воздуха у поверхности Земли. При вычислении (3.42) использовалось разложение

$$(R_3 + z)^2 \approx R_3^2 (1 + 2z/R_3 + \dots), \quad (3.43)$$

справедливое при $z/R_3 \ll 1$, и было введено обозначение:

$$\frac{k_B T}{mg} = \frac{RT}{Mg} = z_0.$$

4. По физическому смыслу z_0 — это высота, на которой концентрация молекул $n(z_0)$ в e раз меньше $n(0)$. Поскольку

$$z_0 = \frac{RT}{Mg} \approx \frac{8,3 \cdot 273}{30 \cdot 10^{-3} \cdot 9,8} \approx 8,0 \text{ км} \ll R_3 \approx 6400 \text{ км}, \quad (3.44)$$

то сделанные упрощения (3.43) справедливы.

Численная оценка полного числа молекул:

$$N_0 \approx n(0) 4\pi R_3^2 \cdot z_0 \approx 2,7 \cdot 10^{25} \cdot 4\pi (6,4 \cdot 10^6)^2 \cdot 8 \cdot 10^3 \approx 10^{44}.$$

Из (3.42) следует, что z_0 — это толщина слоя воздуха, окружающего Землю, в котором собрались бы все молекулы при постоянной по высоте температуре и постоянной концентрации молекул, равной концентрации у поверхности Земли.

Ответ: 1. $n(z) \approx n(0) \exp \left[-\frac{mgz}{k_B T} \right]$; 2. $\langle \varepsilon_{\text{пот}} \rangle = k_B T$;

3. $N_0 \approx n(0) 4\pi R_3^2 z_0$;

4. $z_0 = \frac{RT}{Mg} \approx \frac{8,3 \cdot 273}{30 \cdot 10^{-3} \cdot 9,8} \approx 8,0 \text{ км}.$

Задача 3.2.6. Молекулы идеального газа находятся при температуре T в однородном вертикальном потенциальном поле, для которого $\frac{dU(z)}{dz} = \text{const}$, где $U(z)$ — потенциальная энергия одной молекулы, находящейся на высоте z . Концентрации молекул на высотах h_1 и h_2 ($h_2 > h_1$) отличаются в η раз. Вычислить силу, действующую на частицу со стороны поля.

Решение

Сила, действующая по оси z на частицу в потенциальном поле равна

$$F = -\frac{dU(z)}{dz}.$$

В однородном поле эту силу можно записать в виде

$$F = \frac{U(h_2) - U(h_1)}{h_2 - h_1}. \quad (3.45)$$

Согласно распределению Больцмана концентрации частиц n_1 и n_2 на уровнях h_1 и h_2 равны соответственно

$$n_1 = n_0 \exp\left(-\frac{U(h_1)}{k_B T}\right) \text{ и } n_2 = n_0 \exp\left(-\frac{U(h_2)}{k_B T}\right). \quad (3.46)$$

Поскольку плотность частиц больше там, где меньше их потенциальная энергия, то $n_1/n_2 = \eta$. Из отношения концентраций (3.46) находим

$$\eta = \frac{\exp\left(-\frac{U(h_1)}{k_B T}\right)}{\exp\left(-\frac{U(h_2)}{k_B T}\right)}. \quad (3.47)$$

После логарифмирования (3.47), получаем

$$U(h_2) - U(h_1) = k_B T \ln \eta.$$

Тогда искомая сила (3.45) равна:

$$F = \frac{k_B T}{h_2 - h_1} \ln \eta.$$

Ответ: $F = \frac{k_B T}{h_2 - h_1} \ln \eta.$

3.3. Задачи для самостоятельного решения

Задача 3.3.1. В вертикальном теплоизолированном цилиндрическом сосуде, имеющем высоту H и площадь торцевых поверхностей S , находится идеальный газ под давлением p . Молярная масса газа M . Температура газа линейно возрастает от значения T_1 у нижнего торца цилиндра до значения T_2 у его верхнего торца. Определить изменение плотности газа с высотой и массу газа в сосуде.

Ответ: $\rho(z) = \frac{pMH}{R[T_1(H-z) + T_2z]}, \quad m = \frac{pM(SH)\ln(T_2/T_1)}{R(T_2 - T_1)}.$

Задача 3.3.2. Используя модель изотермической атмосферы, определите давление воздуха на высоте 1 км над поверхностью Земли и в шахте на глубине 1 км под поверхностью Земли. Изменением состава воздуха пренебречь. Давление и температура на поверхности Земли нормальные.

Ответ: $p(+h) = p_0 \exp\left[-\frac{Mgh}{RT}\right] \approx \exp(-0,125) \approx 0,88 \text{ атм},$
 $p(-h) \approx \exp(+0,125) \approx 1,13 \text{ атм}.$

Задача 3.3.3. Потенциальная энергия молекул идеального газа зависит от расстояния r как $U(r) = ar$, где a – положительная постоянная, $r = 0$ – центр поля. Температура газа T . Определить функцию плотности вероятности нахождения молекулы на удалении r от центра поля, наиболее вероятное расстояние $r_{\text{нв}}$ и среднее значение потенциальной энергии $\langle U \rangle$, приходящейся на одну молекулу газа.

Ответ: $f(r) = \frac{1}{2} \left(\frac{a}{k_B T} \right)^3 e^{-ar/(k_B T)} r^2, \quad r_{\text{нв}} = \frac{2k_B T}{a},$
 $\langle U \rangle = 3k_B T.$

Задача 3.3.4. Дисперсная система представляет собой коллоидные частицы, находящиеся в растворителе. Коллоидные частицы обособлены и участвуют в тепловом броуновском движении. Дисперсная коллоидная система находится в вертикальном цилиндрическом сосуде, вращающемся относительно своей оси с угловой скоростью ω . Радиус сосуда a . Плотность растворителя ρ_0 , плотность коллоидных частиц ρ . Температура системы T . Отношение концентрации коллоидных частиц у стенок сосуда $r_1 = a$ и на расстоянии $r_2 = a/2$ равно α . Вычислите молярную массу коллоидных частиц.

Примечание. Коллоидными частицами называются частицы, имеющие размер от 1 нм до 1 мкм.

Ответ: $M = \frac{8RT\rho \ln \alpha}{3(\alpha\omega)^2(\rho - \rho_0)}.$

Задача 3.3.5. Дисперсная коллоидная система находится в поле силы тяжести при температуре T . При подъеме на высоту Δh

концентрация коллоидных частиц уменьшается в α раз. Плотность растворителя ρ_0 , плотность коллоидных частиц ρ . Определить радиус r_0 коллоидных частиц.

$$\text{Ответ: } r_0 = \left[\frac{2k_B T \ln \alpha}{4\pi(\rho - \rho_0)g\Delta h} \right]^{1/3}.$$

Задача 3.3.6. Цилиндрический сосуд, имеющий длину $\ell = 1$ м, заполнен углекислым газом CO_2 при температуре $T = 273$ К и движется с ускорением $a = 20$ м/с² вдоль своей оси. Во сколько раз отличается давление газа на противоположные торцы цилиндра?

$$\text{Ответ: } p_2 / p_1 = \exp \left[\frac{Ma\ell}{RT} \right] \approx 1 + \frac{Ma\ell}{RT} = 1,0004.$$

Задача 3.3.7. В однородном поле при температуре T находятся частицы, не взаимодействующие друг с другом (за исключением абсолютно упругих ударов). Вдоль направления поля на расстоянии h концентрации молекул отличаются в α раз. Определить силу, действующую на частицы со стороны поля.

$$\text{Ответ: } F = \frac{k_B T}{h} \ln \alpha.$$

Литература

1. Матвеев А.Н. Молекулярная физика. М: Высшая школа, 1981, §9.
2. Кикоин А.К., Кикоин И.К. Молекулярная физика. 3-е изд. СПб: Лань, 2007, §§8,9.
3. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Т.П. Термодинамика и молекулярная физика. М: Наука. 1990, §77.
4. Миронова Г.А., Михеева Л.Ф., Попов В.В. Разработка семинаров по молекулярной физике. М: Изд-во Московского университета, 1988, с.67-79.
5. Миронова Г.А., Брандт Н.Н., Салецкий А.М. Молекулярная физика и термодинамика в вопросах и задачах. М: Физический факультет МГУ, 2010, гл.4.
6. Касандрова О.Н., Матвеев А.Н., Попов В.В. Пособие по решению задач молекулярной физики. М: Изд-во Московского университета, 1974, раздел I.
7. Иродов И.Е. Задачи по общей физике. 9-е изд. СПб: Лань, 2005, 2.3.

Глава 4

**ТЕОРЕМА О РАВНОМЕРНОМ РАСПРЕДЕЛЕНИИ
КИНЕТИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ ПО СТЕПЕНЯМ СВОБОДЫ.
БРОУНОВСКОЕ ДВИЖЕНИЕ**

4.1. Теоретический материал

Число степеней свободы – число независимых переменных, которыми определяется состояние системы.

Теорема о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы: в состоянии термодинамического равновесия средняя кинетическая энергия в расчете на каждую степень свободы статистической системы равна $k_B T/2$.

Броуновское движение – это хаотическое (беспорядочное) тепловое движение взвешенной в жидкости или газе *броуновской частицы* под действием ударов молекул окружающей среды. Броуновская частица имеет размеры, значительно превосходящие размеры молекул среды (жидкости или газа), в которой она находится.

Причина броуновского движения – флуктуации силы, действующей на броуновскую частицу со стороны молекул среды, возникающие в результате флуктуаций суммарного импульса, передаваемого молекулами среды, ударяющимися о броуновскую частицу. Вместе с молекулами среды броуновская частица образует единую термодинамическую систему.

Броуновская частица движется как поступательно, так и совершает вращательные движения. Рассмотрим только поступательное движение, фиксируя положение центра масс частицы через равные малые промежутки времени Δt . Интервал Δt выберем таким, чтобы движение частицы в каждом интервале Δt_i не зависело бы от ее движения в предыдущем интервале Δt_{i-1} .

Смещение частицы за i -й отрезок времени Δt характеризуется вектором $\Delta \mathbf{r}_i$ (см. рис. 4.1). Через N измерений, то есть через время $t = N \cdot \Delta t$, броуновская частица удалится от своего первоначально-

го положения на расстояние, равное длине вектора $\mathbf{r}_N = \sum_{i=1}^N \Delta \mathbf{r}_i$.

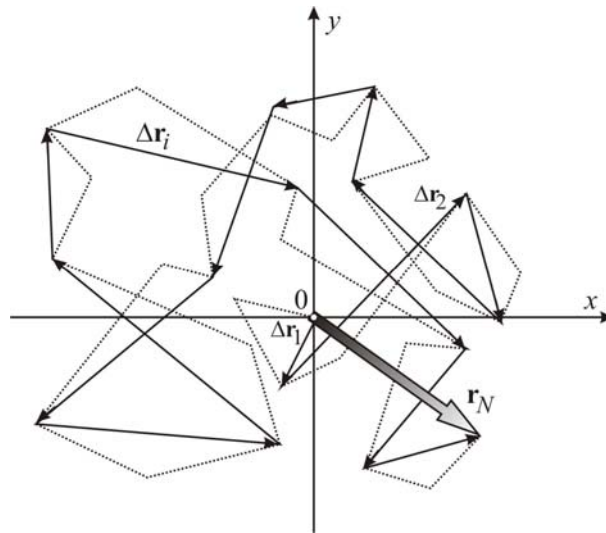


Рис.4.1. «Траектория» броуновской частицы изображена в виде ломаной линии, образованной векторами смещений $\Delta \mathbf{r}_i$ частицы за равные промежутки времени Δt (сплошная линия) и $\Delta t/2$ (пунктирная линия).

Векторы $\Delta \mathbf{r}_i$ образуют ломаную линию, но эта линия не является траекторией броуновской частицы. Если бы фиксация центра масс частицы проводилась через интервалы времени $\Delta t/2$, то «траектория» получилась бы иной (см. пунктирную линию на рис. 4.1).

Общая картина броуновского движения описывается законом Эйнштейна для среднего квадрата смещения частицы $\langle \Delta x^2 \rangle$ вдоль любого направления x . Если за время между двумя измерениями происходит достаточно большое число столкновений частицы с молекулами, то $\langle \Delta x^2 \rangle$ пропорционально этому времени t :

$$\langle \Delta x^2 \rangle = 2Dt, \quad (4.1)$$

где D — коэффициент диффузии, который определяется сопротивлением, оказываемым вязкой средой движущейся в ней частице. Для сферических частиц радиуса r он находится по формуле Стокса:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}, \quad (4.2)$$

где η — коэффициент динамической вязкости среды.

Кроме поступательного броуновского движения, существует также вращательное — беспорядочное вращение броуновской частицы под влиянием ударов молекул среды. Для вращательного броуновского движения среднеквадратичное угловое смещение частицы $\langle \Delta\varphi^2 \rangle$ пропорционально времени наблюдения

$$\langle \Delta\varphi^2 \rangle = 2D_{\text{вр}}t, \quad (4.3)$$

где $D_{\text{вр}}$ — коэффициент диффузии вращательного движения, равный для сферической частицы:

$$D_{\text{вр}} = \frac{k_B T}{8\pi\eta r^3}. \quad (4.4)$$

4.2. Задачи с решениями

Задача 4.2.1. Докажите, что средний квадрат расстояния $\langle \Delta r_t^2 \rangle$, пройденного броуновской частицей пропорционален времени t . Используйте метод разбиения времени наблюдения t на независимые интервалы движения Δt .

Решение

Так как движение частицы вдоль оси x равновероятно в обоих направлениях, то $\langle \Delta x_i \rangle = 0$, и среднее смещение частицы вдоль оси x за N интервалов Δt также равно нулю:

$$\langle \Delta x_N \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \Delta x_i \right\rangle = \sum_{i=1}^N \langle \Delta x_i \rangle = 0.$$

Средний квадрат смещения частицы вдоль оси x :

$$\langle \Delta x_N^2 \rangle = \left\langle \left(\sum_{i=1}^N \Delta x_i \right)^2 \right\rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \Delta x_i \Delta x_j \right\rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \Delta x_i \Delta x_j \rangle.$$

Поскольку движения частицы в разные интервалы времени независимы, то при $i \neq j$

$$\langle \Delta x_i \Delta x_j \rangle = \langle \Delta x_i \rangle \langle \Delta x_j \rangle = 0.$$

Поэтому

$$\langle \Delta x_N^2 \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \Delta x_i^2 \rangle = N \cdot \delta^2,$$

где учтено, что на всех интервалах времени $\langle \Delta x_i^2 \rangle = \delta^2$.

Учитывая, что $N = t / \Delta t$, получаем:

$$\langle \Delta x_N^2 \rangle = \langle \Delta x_t^2 \rangle = \frac{\delta^2}{\Delta t} \cdot t. \quad (4.5)$$

Формула (4.5) аналогична формуле, полученной Эйнштейном:

$$\langle \Delta x_t^2 \rangle = 2Dt, \quad (4.6)$$

где D – коэффициент диффузии. В данном случае

$$D = \frac{\delta^2}{2\Delta t}.$$

Поскольку $\langle \Delta r_N^2 \rangle = \langle \Delta x_N^2 + \Delta y_N^2 + \Delta z_N^2 \rangle = 3\langle \Delta x_N^2 \rangle$, то

$$\langle \Delta r_N^2 \rangle = 3 \sum_{i=1}^N \langle \Delta x_i^2 \rangle = 3N\delta^2 = 3 \frac{\delta^2}{\Delta t} \cdot t = 6Dt. \quad (4.7)$$

Заметим, что формулы (4.5) и (4.7) справедливы для описания хаотического (случайного) движения любой частицы при условии независимости ее движения на каком-либо интервале Δt_i от движения на предыдущем интервале Δt_{i-1} . Например, она применима для описания движения одной из молекул жидкости.

Ответ: $\langle \Delta r_N^2 \rangle = 6Dt$.

Задача 4.2.2. Броуновская частица находится в среде с коэффициентом сил вязкого трения b . Температура системы T . Определите коэффициент диффузии D , входящий в формулу (4.6). Хаотические силы, действующие на броуновскую частицу со стороны молекул среды, можно представить как сумму сил: вязкого трения и случайной силы f .

Решение

Запишем уравнение движения броуновской частицы вдоль оси x :

$$mx'' = -bx' + f_x, \quad (4.8)$$

где m – масса броуновской частицы, bx' – сила вязкого трения, f_x – компонента случайной силы вдоль оси x .

Для нахождения $\langle x^2 \rangle = \langle \Delta x_t^2 \rangle$ умножим уравнение (4.8) на x и усредним по ансамблю броуновских частиц. При этом учтем, что

$$xx'' = (x^2/2)'' - (x')^2 \quad \text{и} \quad xx' = (x^2/2)'.$$

Получаем уравнение (4.8) в виде:

$$m \langle (x^2/2)'' \rangle - m \langle (x')^2 \rangle = -b \langle (x^2/2)' \rangle + \langle f_x x \rangle. \quad (4.9)$$

Для $\langle x^2 \rangle$ используем формулу (4.6), а для среднего квадрата x -компоненты скорости $\langle (x')^2 \rangle$ – теорему о равномерном распределении кинетической энергии: $\langle mv_x^2/2 \rangle = k_B T/2$. Поскольку координата x частицы и f_x являются независимыми случайными величинами, то $\langle f_x x \rangle = 0$. В результате уравнение (4.9) принимает вид: $0 - k_B T = -bD + 0$. Таким образом,

$$D = \frac{k_B T}{b}. \quad (4.10)$$

Для среднего квадрата смещения (4.7) броуновской частицы получаем:

$$\langle r_t^2 \rangle = \frac{6k_B T}{b} t. \quad (4.11)$$

Замечания

1. Если представить броуновскую частицу шариком с радиусом r , то коэффициент силы вязкого трения в жидкости может быть вычислен по формуле Стокса $f = 6\pi\eta r v$: $b = 6\pi\eta r$. В этом случае имеем

$$\langle r_t^2 \rangle = \frac{k_B T}{\pi\eta r} t. \quad (4.12)$$

Из (4.12) следует, что перемещение шарообразной броуновской частицы в жидкости за время t зависит от вязких свойств и температуры жидкости, а также от радиуса частицы, и не зависит от ее массы.

2. Формулы (4.11) и (4.12) соответствуют наиболее вероятному смещению для ансамбля частиц. Число частиц в ансамбле, имеющих заданное среднеквадратичное смещение, описывается распределением Гаусса.

Ответ: $D = \frac{k_B T}{b}$.

Задача 4.2.3. На невесомой нерастяжимой нити подвешен маленький шарик (рис. 4.2). Длина нити 3 см, масса шарика 30 мг. Маятник может совершать колебания в одной плоскости. Найти среднее флуктуационное отклонение маятника при температуре 27°C.

Решение

Маятник можно рассматривать как статистическую систему (броуновскую частицу), находящуюся в тепловом равновесии с окружающей средой при температуре T , имеющую одну степень свободы φ – отклонение маятника от положения равновесия. Смещение из положения равновесия φ – величина случайная, так как является результатом действия случайной силы, возникающей за счет беспорядочных случайных ударов молекул окружающей среды о маятник. В результате флуктуации этой силы возникает дрожание маятника – колебательные движения. В среднем $\langle \varphi \rangle = 0$, а в каждый фиксированный момент времени φ может отличаться от среднего значения из-за флуктуации:

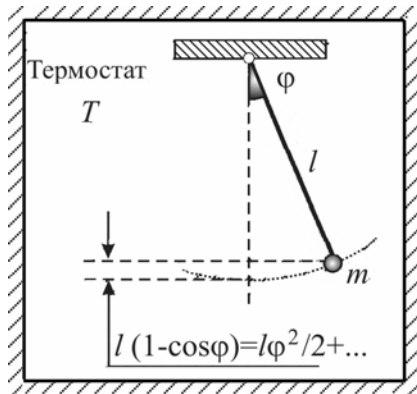


Рис. 4.2. В термостате при температуре T на невесомой нерастяжимой нити подвешен шарик. Масса шарика m , длина нити ℓ .

В результате флуктуации этой силы возникает дрожание маятника – колебательные движения. В среднем $\langle \varphi \rangle = 0$, а в каждый фиксированный момент времени φ может отличаться от среднего значения из-за флуктуации:

из-за флуктуации:

$$\sigma_{\varphi}^2 = \left\langle (\varphi - \langle \varphi \rangle)^2 \right\rangle = \langle \varphi^2 \rangle \neq 0.$$

Для определения флуктуационного отклонения маятника $\sqrt{\langle \varphi^2 \rangle}$ используем теорему о равномерном распределении кинетической энергии в статистической системе. Энергия статистической системы (броуновской частицы массы m) равна

$$\varepsilon = \frac{J\dot{\varphi}^2}{2} + U_{\text{ном}} = \frac{ml^2\dot{\varphi}^2}{2} + mgl(1 - \cos \varphi).$$

При малых отклонениях ($\cos \varphi \approx 1 - \varphi^2/2$) колебания гармонические. Учитывая, что средние значения кинетической и потенциальной энергий гармонических колебаний равны, и применяя теорему о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы, имеем

$$\left\langle \frac{mgl\varphi^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{ml^2\dot{\varphi}^2}{2} \right\rangle = \frac{k_B T}{2},$$

и окончательно получаем:

$$\langle \varphi^2 \rangle = \frac{k_B T}{mgl},$$

$$\sqrt{\langle \varphi^2 \rangle} = \sqrt{\frac{k_B T}{mgl}} \approx 2,2 \cdot 10^{-8} \text{ рад} \approx 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ град}.$$

Ответ: $\sqrt{\langle \varphi^2 \rangle} = \sqrt{k_B T / (mgl)} \approx 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ град}.$

Задача 4.2.4. Расстояние между атомами азота в молекуле N_2 равно $\ell = 0,11 \text{ нм}$. Считая атомы азота материальными точками, определить среднюю угловую скорость вращения молекулы азота при комнатной температуре $T = 300 \text{ К}$.

Решение

Используя теорему о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы, можно записать

$$\frac{J\langle \omega^2 \rangle}{2} = \frac{1}{2} k_B T, \quad (4.13)$$

где J – момент инерции молекулы азота, ω – средняя угловая скорость вращения молекулы, k_B – константа Больцмана, T – температура. Момент инерции молекулы относительно оси, перпендикулярной линии, соединяющей атомы азота равен

$$J = m\ell^2 / 4, \quad (4.14)$$

где m – масса атома, равная $m = \frac{M}{N_A}$, N_A – число Авогадро, M – молярная масса атомарного азота.

Учитывая (4.14), из (4.13) получаем

$$\langle \omega \rangle = \frac{1}{\ell} \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \frac{1}{0,11 \cdot 10^{-9}} \sqrt{\frac{2 \cdot 8,31 \cdot 300}{14 \cdot 10^{-3}}} \approx 5,4 \cdot 10^{12} \text{ рад / с}. \quad (4.15)$$

$$\text{Ответ: } \langle \omega \rangle = \frac{1}{\ell} \sqrt{\frac{2RT}{M}} \approx 5,4 \cdot 10^{12} \text{ рад / с}.$$

Задача 4.2.5. Найти среднеквадратичную круговую частоту вращения молекулы кислорода при температуре 50 °С, если ее момент инерции относительно осей x и y , перпендикулярных оси z , соединяющей атомы, равен $J = 1,9 \cdot 10^{-46} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$.

Решение

Используя теорему о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы, можно записать:

$$\frac{J \langle \omega_x^2 \rangle}{2} = \frac{J \langle \omega_y^2 \rangle}{2} = \frac{1}{2} k_B T, \quad (4.16)$$

где $\sqrt{\langle \omega^2 \rangle}$ — среднеквадратичная угловая скорость вращения молекулы.

Из (4.16) получаем

$$\sqrt{\langle \omega^2 \rangle} = \sqrt{\frac{k_B T}{J}} = \sqrt{\frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 323}{1,9 \cdot 10^{-46}}} \approx 1,5 \cdot 10^{12} \text{ рад/с}.$$

$$\text{Ответ: } \sqrt{\langle \omega^2 \rangle} = \sqrt{\frac{k_B T}{J}} \approx 1,5 \cdot 10^{12} \text{ рад/с}.$$

Задача 4.2.6. На вертикально подвешенной кварцевой нити укреплено зеркальце, повороты которого (броуновское движение) регистрируются. Модуль кручения нити $D = 9,4 \cdot 10^{-16}$ Н·м. Температура окружающего воздуха 300 К. Найти средний квадрат амплитуды колебаний $\langle \varphi^2 \rangle$.

Решение

По теореме о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы для средней кинетической энергии вращательного движения зеркальца имеем:

$$J \langle \dot{\varphi}^2 \rangle / 2 = k_B T / 2, \quad (4.17)$$

где J – момент инерции зеркальца относительно оси вращения.

В то же время для гармонических колебаний средние значения кинетической $J \dot{\varphi}^2 / 2$ и потенциальной $D \varphi^2 / 2$ энергий равны друг другу:

$$\langle J \dot{\varphi}^2 / 2 \rangle = \langle D \varphi^2 / 2 \rangle. \quad (4.18)$$

Из (4.17) и (4.18) получаем:

$$\langle \varphi^2 \rangle = \frac{k_B T}{D} = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{9,4 \cdot 10^{-16}} \approx 4,4 \cdot 10^{-6} \text{ радиан}.$$

$$\text{Ответ: } \langle \varphi^2 \rangle = \frac{k_B T}{D} \approx 4,4 \cdot 10^{-6} \text{ радиан}.$$

4.3. Задачи для самостоятельного решения

Задача 4.3.1. Сравните среднеквадратичные скорости движения капельки воды $\sqrt{\langle v_k^2 \rangle}$ и молекулы водяного пара $\sqrt{v_m^2}$, находящихся в воздухе при температуре $T = 17^\circ\text{C}$. Радиус капельки $r_0 = 0,05$ мкм, плотность $\rho = 1 \text{ г/см}^3$.

$$\text{Ответ: } \sqrt{\langle v_m^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \approx 630 \text{ м/с}, \quad \sqrt{\langle v_k^2 \rangle} = \frac{3}{2} \sqrt{\frac{k_B T}{\pi \rho r_0^3}} \approx 0,15 \text{ м/с}.$$

Задача 4.3.2. Коэффициенты диффузии молекул формамида (HCONH_2) при комнатной температуре в воде и в сахарозе равны, соответственно, $D_1 = 1,6 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ и $D_2 = 0,3 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$. Определите среднеквадратичное смещение молекулы формамида за

$\Delta t = 10$ минут. Полагая форму молекулы формамида шарообразной, оцените ее радиус. Коэффициент вязкости воды $\eta_1 = 1,0 \text{ мПа} \cdot \text{с}$.

Ответ: $\langle r_1 \rangle = \sqrt{2D_1 \Delta t} \approx 14 \cdot 10^{-4} \text{ м} = 1,4 \text{ мм}$,

$\langle r_2 \rangle = \sqrt{2D_2 \Delta t} \approx 0,6 \text{ мм}$, $R \approx \frac{k_B T}{6\pi\eta_1 D_1} \approx 0,14 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 1,4 \text{ Å}$.

Задача 4.3.3. В молекуле воды существует три типа колебательного движения атомов со следующими частотами $\omega_1 = 3,0 \cdot 10^{14} \text{ рад/с}$, $\omega_2 = 6,9 \cdot 10^{14} \text{ рад/с}$ и $\omega_3 = 7,1 \cdot 10^{14} \text{ рад/с}$. Приравнивая среднюю энергию тепловых колебаний и энергию кванта колебательного движения $\hbar\omega$, оцените температуру, при которой возбуждаются колебания всех трех типов. Какой тепловой колебательной энергией обладал бы один моль воды при этой температуре?

Ответ: $T = \hbar\omega / k_B \approx 5 \cdot 10^3 \text{ К}$, $W = 3RT \approx 120 \text{ кДж}$.

Задача 4.3.4. Предел чувствительности пружинных весов ограничивается тепловым движением пружины. Вычислить ту малую массу m , которая может быть определена при однократном взвешивании на пружинных весах при температуре T , если жесткость пружины равна χ .

Ответ: $m = \frac{\sqrt{\chi k_B T}}{g}$.

Литература

1. Матвеев А.Н. Молекулярная физика. М: Высшая школа, 1981, §§12,13.
2. Кикоин А.К., Кикоин И.К. Молекулярная физика. 3-е изд. СПб: Лань, 2007, §7.
3. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Т.П. Термодинамика и молекулярная физика. М: Наука. 1990, §§62,63.
4. Миронова Г.А., Брандт Н.Н., Салецкий А.М. Молекулярная физика и термодинамика в вопросах и задачах. М: Физический факультет МГУ, 2010, гл.3.
5. Касандрова О.Н., Матвеев А.Н., Попов В.В. Пособие по решению задач молекулярной физики. М: Изд-во Московского университета, 1974, раздел I.

Глава 5

ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕПЛОЕМКОСТЬ**5.1. Теоретический материал**

Термодинамическая система – система, состоящая из столь большого числа частиц (структурных элементов), что ее равновесное состояние можно описывать усредненными макроскопическими параметрами (такими как давление, концентрация и др.). Существуют два основных подхода к изучению термодинамических систем. Первый – это феноменологический подход, основанный на началах общей термодинамики, подход, при котором система рассматривается как сплошная среда и описывается экспериментально определяемыми параметрами. Второй – это статистический подход, рассмотренный в предыдущих главах.

Термодинамическое (тепловое) равновесие – состояние системы, не изменяющееся во времени и не сопровождающееся переносом через систему (или между отдельными частями (подсистемами) системы) энергии, вещества, заряда, импульса и т.п., то есть состояние, при котором отсутствуют любые градиенты и связанные с ними макроскопические потоки, и система не может совершать работу.

Локальное термодинамическое равновесие – это равновесие в каждом физически бесконечно малом объеме (малом, но макроскопическом объеме, то есть содержащем большое число частиц), когда температура, плотность и другие термодинамические параметры являются локальными и зависят от времени и пространственной координаты.

Параметры состояния (функции состояния) – это параметры системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия. Например, для жидкости и газа с фиксированным числом частиц N к параметрам состояния относятся p (давление), T (температура), V (объем).

Замечания.

1) Изменение функций состояния в результате каких-либо процессов определяется только параметрами начального и конечного состояний и не зависит от пути, по которому проходил процесс.

2) Параметры состояния в равновесии не являются постоянными, их значения флуктуируют около статистических средних значений.

Экстенсивным (аддитивным) параметром называется параметр, пропорциональный числу частиц системы, то есть параметр, значение которого для всей системы равно сумме значений этого параметра для подсистем данной системы. Например, объем системы V , число частиц N , энтропия S ,...

Интенсивным параметром однофазной системы называется такая величина, значение которой в состоянии термодинамического равновесия одинаково для системы и ее подсистем. Интенсивный параметр не зависит от числа частиц в системе. Например, температура T , давление p ,...

Уравнение состояния (термическое) для жидкостей и газов с фиксированным числом частиц – это функциональная зависимость $p = p(V, T)$ (в более общей записи: $f(p, V, T, N) = 0$) для системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия. Например, для идеального газа $pV = \nu RT$. Уравнение состояния в аналитическом виде не может быть получено из законов термодинамики. Оно или находится опытным путем, или выводится методами статистической физики.

Уравнение состояния (калорическое) определяет внутреннюю энергию системы.

В общем случае внутренняя энергия является функцией температуры T , объема V , давления p и количества частиц N , образующих систему. Поскольку эти четыре параметра связаны уравнением состояния (например, для идеального газа: $pV = \nu RT$), то независимыми являются только три из них. А если в системе остается неизменным и число частиц, то независимых переменных только две. В этом случае внутренняя энергия является однозначной и непрерывной функцией: $U = U(T, V)$, $U = U(T, p)$, или $U = U(V, p)$.

Стационарное состояние – состояние системы, не изменяющееся во времени, но при этом через систему может осуществляться перенос энергии или вещества (заряда, импульса и т.п.).

Изолированная система – система, не обменивающаяся с окружающей средой ни веществом, ни энергией (в форме теплоты ($\delta Q = 0$) и работы ($\delta A = 0$)).

Адиабатная (теплоизолированная, или адиабатически изолированная) система – система, не обменивающаяся теплотой с другими системами.

Закрытая система – система, не обменивающаяся веществом с другими системами.

Открытая система – система, имеющая возможность обмениваться частицами с окружающей средой, система с переменным числом частиц.

Идеальный газ – абстрактная модель, описывающая газ как совокупность материальных точек, не взаимодействующих друг с другом (за исключением абсолютно упругих соударений молекул, необходимых для установления равновесия в системе). Возможно и другое определение: идеальным называется газ, уравнение состояния которого описывается соотношением $pV = \nu RT$. Реальный газ можно считать идеальным газом (и описывать его состояние уравнением $pV = \nu RT$), если среднее расстояние между молекулами значительно больше размеров молекул.

Термодинамический процесс – изменение состояния системы (хотя бы одного ее параметра состояния) со временем.

Равновесный процесс – непрерывная последовательность равновесных состояний системы, которая может быть представлена на любой диаграмме (например, p - V , V - T , T - p и др.) в виде некоторой **кривой процесса**. Обратимые процессы – абстрактная модель, так как реальные процессы необратимы. Однако реальные процессы можно считать обратимыми, если они происходят достаточно медленно, так что в каждый данный момент времени система находится в состоянии, близком к состоянию термодинамического равновесия.

Обратимый процесс – процесс перехода термодинамической системы из одного состояния в другое, который может протекать как в прямом, так и обратном направлении через те же промежуточные состояния. Равновесный процесс описывается уравнением процесса и некоторыми производными вдоль кривой процесса (дифференциальными характеристиками).

Уравнение процесса – функциональная зависимость какого-либо параметра системы при изменении другого параметра в ходе равновесного процесса. Например, $p = a + bV^2$, где a и b – константы.

Примером *изопроцессов*, в которых один из термодинамических параметров остается неизменным, являются:

изобарический процесс – $p = \text{const}$;

изохорический процесс – $V = \text{const}$;

изотермический процесс – $T = \text{const}$.

Для проведения изотермического процесса вещество помещается в термостат. *Термостат* – большая термодинамическая система, параметры которой не изменяются при взаимодействии с исследуемым телом.

В основе общей термодинамики лежат три фундаментальных принципа, установленные в результате обобщения экспериментальных данных и называемые *началами* (или *законами*) *термодинамики*.

Прежде всего, дадим определения некоторых энергетических характеристик термодинамической системы.

Внутренняя энергия – *функция состояния* системы, экстенсивная (аддитивная) величина. Если в системе не происходит химических превращений, то внутренняя энергия – это *энергия хаотического теплового движения*: кинетическая энергия движения молекул, потенциальная энергия их взаимодействия, кинетическая энергия движения атомов в молекулах и потенциальная энергия их взаимодействия.

Для системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия, внутренняя энергия имеет определенное значение, не зависящее от того, каким путем система пришла в это состояние.

Изменение внутренней энергии при бесконечно малых изменениях параметров состояния системы есть полный дифференциал dU , а при переходе из состояния 1 в состояние 2 ΔU_{12} не зависит от пути процесса, а определяется только значениями внутренней энергии в конечном и начальном состояниях:

$$\Delta U_{12} = \int_1^2 dU = U_2 - U_1.$$

Элементарная механическая работа сил давления

$$\delta A = p dV \quad (5.1)$$

– это работа, совершаемая системой при бесконечно малом изменении объема dV (например, при расширении) против сил внешнего давления.

Полная работа сил давления при переходе системы из состояния 1 с объемом V_1 в состояние 2 с объемом V_2 равна сумме элементарных работ:

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} \delta A = \int_{V_1}^{V_2} p dV. \quad (5.2)$$

Обратим внимание на следующие особенности определения работы.

1) Символом δ в (5.1) обозначен неполный дифференциал (бесконечно малую величину, например, δA – бесконечно малая, *элементарная работа*). Он ставится перед такими физическими характеристиками, которые не могут быть представлены как полные дифференциалы. Такие физические характеристики являются *функциями процесса*, то есть их величина при переводе системы из одного равновесного состояния в другое зависит от пути перехода.

2) Работа A_{12} в (5.2) *зависит от формы пути* процесса, то есть от уравнения процесса $p(V)$.

3) Формула (5.2) используется для вычисления работы, совершаемой системой, и p – это давление в системе (например, давление газа), которое является функцией внешних параметров и температуры. Но поскольку совершается равновесный процесс, то сила давления в системе уравновешена внешней силой. Если происходит процесс расширения газа при отсутствии **внешнего давления** (например, неравновесный процесс при расширении в вакуум), то $A_{12} = 0$.

4) В некоторых процессах работа δA в (5.2) может быть выражена через *полный дифференциал* определенного термодинамического потенциала.

Первое начало термодинамики – закон изменения внутренней энергии dU (уравнение энергетического баланса):

в закрытой системе (с постоянным числом частиц) существуют два способа изменения внутренней энергии системы – теплообмен δQ (тепловое взаимодействие) и совершение системой работы δA (механическое взаимодействие):

$$dU = -\delta A + \delta Q. \quad (5.3)$$

В дальнейшем будем придерживаться следующего *правила знаков*:

работа считается положительной ($\delta A > 0$), если она совершается системой, и отрицательной ($\delta A < 0$), если работа производится над системой;

количество теплоты считается положительной ($\delta Q > 0$), если система получает теплоту, и отрицательной ($\delta Q < 0$), если система отдает теплоту.

В адиабатически изолированной системе теплообмен отсутствует ($\delta Q = 0$).

В соответствии с первым началом термодинамики внутренняя энергия изолированной системы (не обменивающейся с окружающей средой ни веществом, ни энергией в форме теплоты или работы) не изменяется:

$$dU = 0, \quad U = \text{const}.$$

Теплота (количество теплоты) δQ – это энергия в форме молекулярного движения, равная изменению внутренней энергии, происходящему без совершения работы, то есть при фиксированных внешних параметрах.

Замечания

1) Теплота и работа являются формами, способами перехода энергии из одного вида в другой и имеют физический смысл только во время протекания процессов. Запаса теплоты и работы, то есть их значений в состоянии равновесия, не существует.

2) Символ δ у теплоты, так же как и у работы, означает неполный дифференциал: δQ – бесконечно малое количество теплоты. Теплота – *функция процесса*, и значение теплоты при переводе системы из одного равновесного состояния в другое зависит от пути перехода.

Обратим внимание на то, что элементарная работа δA и элементарная теплота δQ не являются полными дифференциалами, а их сумма – изменение внутренней энергии dU является полным дифференциалом. Это означает, что изменение внутренней энергии dU **нельзя однозначно разделить** на механический δA и тепловой δQ вклады. Соотношение этих вкладов зависит от пути перехода, то есть зависит от функции процесса.

3) Если известна дифференциальная характеристика процесса – теплоемкость $C(T) = \delta Q/dT$, то теплота может быть рассчитана по формуле:

$$\Delta Q = \int \delta Q = \int C(T) dT.$$

4) Второй путь для вычисления теплоты – это использование первого начала $\delta Q = dU + \delta A$ и

$$\Delta Q = (U_2 - U_1) + \int p dV.$$

5) Теплота и работа, как формы передачи энергии, имеют одно существенное различие. Как показывает опыт, работу можно полностью превратить в теплоту. При этом возможно изменение состояния только одного, получающего теплоту тела.

Калорические и термические коэффициенты. К числу *калорических коэффициентов* относится теплоемкость, которую можно рассматривать как дифференциальную характеристику процесса.

Теплоемкость системы – отношение количества теплоты δQ , которое следует подвести к системе, чтобы увеличить ее температуру на бесконечно малую величину dT , к этому изменению температуры:

$$C_s = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (5.4)$$

Очевидно, что теплоемкость C_s зависит от массы тела. Теплоемкость единицы массы вещества называется удельной теплоемкостью и в дальнейшем обозначается как

$$\bar{C} = \frac{\delta Q}{mdT} = \frac{1}{m} C_s. \quad (5.5)$$

Наиболее часто используется теплоемкость одного моля вещества молярная теплоемкость (в дальнейшем записывается без индексов):

$$C = \frac{\delta Q}{\nu dT} = \frac{1}{\nu} C_s = M \bar{C}, \quad (5.6)$$

где m – масса вещества, ν – число молей вещества, M – молярная масса.

Зависимость теплоемкости от температуры – это характеристика каждого вещества. На основании этой зависимости можно сделать выводы о строении молекул (числе их степеней свободы),

их взаимодействия и энергии взаимодействия атомов в молекулах. С ростом температуры постепенно возбуждаются новые степени свободы молекул (колебательные и вращательные), поэтому теплоемкость возрастает.

К термическим коэффициентам относятся коэффициент объемного теплового расширения, коэффициент сжимаемости и коэффициент упругости.

Коэффициент объемного теплового расширения: $\alpha = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT}$. В частности, изобарический коэффициент теплового расширения $\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ с учетом равенства $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -1$

можно записать в виде:

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V / \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T. \quad (5.7)$$

Для веществ, находящихся в конденсированном состоянии (твердых и жидких), коэффициент объемного теплового расширения $\alpha = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} \ll 1$.

Коэффициент сжимаемости: $\chi = - \frac{1}{V} \frac{dV}{dp}$. В частности, коэффициент изотермической сжимаемости

$$\chi_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \quad (5.8)$$

коэффициент адиабатической сжимаемости

$$\chi_s = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_s. \quad (5.9)$$

Модуль (коэффициент) упругости – коэффициент теплового изменения давления при постоянной объеме $\beta_V = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$.

Коэффициенты изобарического расширения, изотермической сжимаемости и упругости связаны друг с другом соотношением:

$$\frac{\alpha_p}{\chi_T \beta_V} = p. \quad (5.10)$$

Составляющие энергетического баланса и теплоемкость идеального газа.

Внутренняя энергия. В самом общем случае энергия сложной молекулы включает в себя кинетическую энергию поступательного движения молекулы как целого (число степеней свободы $i_{\text{п}} = 3$), кинетическую энергию вращательного движения (полное число вращательных степеней свободы $i_{\text{вр}}$) и энергию: кинетическую и потенциальную, приходящуюся на каждую колебательную степень свободы (полное число колебательных степеней свободы $i_{\text{кол}}$). При гармонических колебаниях для каждой колебательной степени свободы средняя потенциальная энергия $\langle \epsilon_{\text{пот}} \rangle$ равна средней кинетической энергии $\langle \epsilon_{\text{кин}} \rangle$. Поэтому, на основании теоремы о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы, можно считать, что на каждую колебательную степень свободы в среднем приходится энергия, равная $\langle \epsilon_{\text{кол}} \rangle = 2(k_{\text{B}}T / 2) = k_{\text{B}}T$. Если полное число степеней свободы молекулы равно $i = i_{\text{п}} + i_{\text{вр}} + 2i_{\text{кол}}$, то средняя энергия, приходящаяся на одну молекулу идеального газа, равна (если «возбуждены» все степени свободы):

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{i}{2} k_{\text{B}}T. \quad (5.11)$$

Так как в модели идеального газа взаимодействие между молекулами отсутствует, то внутренняя энергия $U(T)$ равна сумме средних энергий всех молекул:

$$U = N \langle \epsilon \rangle = U(T) = \frac{i}{2} N k_{\text{B}}T. \quad (5.12)$$

Из (5.12) следует, что внутренняя энергия $U(T)$ идеального газа зависит только от температуры, так как не зависит от взаимодействия молекул друг с другом, то есть от расстояния между молекулами и как следствие – не зависит от занимаемого газом объема и не зависит от давления.

Независимость внутренней энергии от объема и уравнение состояния в форме уравнения Клапейрона–Менделеева служат основными признаками идеальности газов. Во-вторых, знак изменения внутренней энергии ΔU идеального газа в каком-либо процессе однозначно определяется знаком изменения температуры ΔT :

при нагревании ($\Delta T > 0$) внутренняя энергия увеличивается ($\Delta U > 0$), при охлаждении ($\Delta T < 0$) – уменьшается ($\Delta U < 0$), а в изотермическом процессе ($\Delta T = 0$) – не изменяется ($\Delta U = 0$).

Работа. Так как всегда давление $p > 0$, то знак работы

$$A_{12} = \int \delta A = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

определяется знаком ΔV : при расширении ($\Delta V > 0$) работа положительна ($A > 0$, газ совершает работу), при сжатии ($\Delta V < 0$) – работа отрицательна ($A < 0$, работа совершается над газом), в изохорическом процессе $A = 0$.

Теплоемкость. По определению молярной теплоемкости газа $C = \delta Q / dT$ с учетом I-го начала термодинамики имеем

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{dU + p dV}{dT}. \quad (5.13)$$

Теплоемкость идеального газа в изохорическом ($V = \text{const}$) процессе

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \frac{dU(T)}{dT} \quad (5.14)$$

является одной из важнейших характеристик, так как связана с числом возбужденных степеней свободы молекул. Поскольку для одного моля

$$U = \frac{i}{2} N_A k_B T = \frac{i}{2} RT,$$

то

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{i}{2} R. \quad (5.15)$$

Используя (5.14), для теплоемкости (5.13) идеального газа в произвольном равновесном процессе получаем:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{p dV}{dT} = C_V + p \frac{dV}{dT}. \quad (5.16)$$

Примечание. Теплоемкости идеального газа C_V (в изохорическом процессе) и C_p (в изобарическом процессе) связаны между

собой. Из уравнения (5.16) для молярной теплоемкости в изобарическом процессе имеем

$$C_p = C_V + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (5.17)$$

Из уравнения состояния идеального газа $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p}$.

Отсюда следует **связь** молярных теплоемкостей C_V и C_p :

$$C_p = C_V + R - \text{закон Майера}. \quad (5.18)$$

Поскольку для веществ, находящихся в конденсированном состоянии (твердых и жидких), коэффициент термического расширения $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \ll 1$, то для них при небольших давлениях можно считать $C_p \approx C_V$.

Теплоемкость реального вещества. Внутренняя энергия *реального газа*, в отличие от внутренней энергии идеального газа, зависит также от среднего значения потенциальной энергии взаимодействия молекул друг с другом, которое зависит от расстояния между молекулами и, как следствие, зависит от занимаемого газом объема: $U = U(T, V)$. Таким образом, теплоемкость равновесного процесса, в котором участвует реальный газ, выражается соотношением:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \cdot \frac{dV}{dT}. \quad (5.19)$$

Частные производные $(\partial U / \partial T)_V$ и $(\partial U / \partial V)_T$ зависят от структуры молекул и сил взаимодействия между ними, а с процессом непосредственно связаны давление p и производная dV/dT , которая является дифференциальной характеристикой процесса. В квадратных скобках (5.19) стоит сумма внешнего давления p и «дополнительного» $(\partial U / \partial V)_T$, величина которого определяется взаимодействием молекул.

Теплоемкость для изохорического ($dV = 0$) процесса равна

$$C_V = (\partial U / \partial T)_V, \quad (5.20)$$

В общем случае, теплоемкость для произвольного равновесного процесса можно записать в виде

$$C = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \cdot \frac{dV}{dT}. \quad (5.21)$$

Теплоемкость твердых тел. Поскольку коэффициент теплового расширения твердых тел весьма мал, то можно считать, что для веществ в твердом состоянии $C_p \approx C_V$.

Чтобы вычислить теплоемкость C_V , следует определить температурную зависимость энергии твердого тела $U(T)$. Точнее, той части энергии, которая связана с тепловым возбуждением.

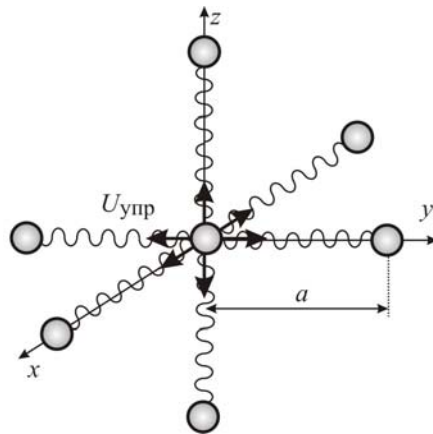


Рис. 5.1. Модель упругого взаимодействия атомов кристаллической структуры, a — межатомное расстояние, $U_{\text{упр}}$ — потенциальная энергия упругого взаимодействия соседних атомов.

Закон Дюлонга и Пти.

Рассмотрим модель твердого тела, представляющую собой кристаллическую решетку, в узлах которой находятся атомы (или молекулы). Атомы колеблются относительно положений равновесия, которыми являются узлы кристаллической решетки. Взаимодействие атомов друг с другом, объединяющее все атомы в единую кристаллическую структуру, характеризуется некоторой упругой энергией $U_{\text{упр}}$. На рис. 5.1 связи атомов изображены в виде пружинок, а направления независимых в трех измерениях

(x, y, z) колебаний выделенного в центре картинке атома изображены стрелками.

При высоких температурах $k_B T \gg U_{\text{упр}}$, можно пренебречь взаимодействием осцилляторов друг с другом и описывать атомы (или молекулы), находящиеся в узлах кристаллической решетки, как *идеальный газ* трехмерных гармонических осцилляторов. Для гармонических колебаний средняя потенциальная энергия равна

средней кинетической, которая по теореме о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы равна $k_B T / 2$. Поэтому средняя энергия колебаний вдоль одного направления равна $k_B T$. Осциллятор, находящийся в узле решетки, имеет три колебательные степени свободы и, соответственно, энергию $3k_B T$.

Для металлов (в узлах решетки – атомы металлов) энергия моля вещества:

$$U(T) = N_A \cdot 3k_B T = 3RT ,$$

а молярная теплоемкость

$$C = \frac{dU(T)}{dT} = 3R . \quad (5.22)$$

Согласно (5.22) при комнатной температуре молярная теплоемкость всех металлов одинакова и равна $3R$ (*закон Дюлонга и Пти*).

При низких температурах взаимодействием атомов в узлах решетки пренебречь нельзя.

Модель Дебая. В рамках этой модели *твердое тело* рассматривается как *сплошная среда*. Тепловые возбуждения в сплошной среде представляют собой стоячие волны, которые могут иметь только определенный набор длин волн λ_i . Условие на длины волн тепловых колебаний в физике твердого тела: на длине кристалла L должно укладываться целое число длин волн:

$$L = i\lambda_i . \quad (5.23)$$

Сокращение в два раза числа стоячих волн в физике твердого тела (по сравнению с сплошными средами) компенсируется (для сохранения числа степеней свободы) введением вместо одной стоячей волны двух бегущих навстречу друг другу волн, при наложении которых данная стоячая волна образуется. Каждая бегущая волна имеет свою длину волны λ_i , а, следовательно, волновое число

$$k_i = 2\pi / \lambda_i \quad (5.24)$$

и энергию E_i .

Длина волны связана с частотой. Зависимость частоты от волнового вектора $\omega = \omega(k)$ называется *законом дисперсии*. Для упругих длинноволновых колебаний закон дисперсии линейный:

$$\omega = ck,$$

где c – скорость распространения волн в среде.

В соответствии с уравнениями де-Бройля каждой бегущей волне ставится в соответствие частица, называемая *фононом*, обладающая энергией E и импульсом \mathbf{p} :

$$E = \hbar\omega,$$

$$\mathbf{p} \approx \hbar\mathbf{k},$$

где $\hbar = 1,07 \cdot 10^{-37}$ Дж·с — постоянная Планка.

Фонон является квантом теплового возбуждения тела.

Импульс фононов принимает дискретные значения:

$$p_i = \hbar k_i = \hbar \frac{2\pi}{\lambda_i} = \left(\frac{2\pi\hbar}{L} \right) i.$$

Для кубического кристалла шаг изменения импульса Δp вдоль осей x, y, z одинаков и равен $\Delta p = 2\pi\hbar/L$ (L — длина грани куба, в котором рассматривается изменение импульса).

Это означает, что в импульсном пространстве объем одного состояния для фононов равен $(2\pi\hbar/L)^3$ (совпадает с объемом состояния для молекул идеального газа и электронов в металлах).

В отличие от электронов, заполнение таких же квантовых состояний фононами происходит иначе. В каждом квантовом состоянии число фононов не ограничено. Причем оно растет с ростом температуры.

Рассмотрим какое-либо *одно квантовое состояние с частотой ω* . При температурах $k_B T \ll \hbar\omega$ среднее число возбужденных фононов $\langle n_\omega \rangle$ в этом состоянии экспоненциально мало и можно считать, что фононы на данной частоте ω не возбуждаются. При температурах $k_B T \gg \hbar\omega$ среднее число фононов в рассматриваемом квантовом состоянии с заданной частотой растет пропорционально температуре: $\langle n_\omega \rangle \approx k_B T / (\hbar\omega)$, а средняя энергия всех фононов в данном квантовом состоянии равна

$$\langle E_\omega \rangle = \hbar\omega \langle n_\omega \rangle \approx k_B T.$$

При нулевой температуре тепловые возбуждения отсутствуют: число фононов равно нулю во всех квантовых состояниях. При температуре $T \neq 0$ К возбуждаются фононы в состояниях, энергия

которых меньше или равна $E_m = k_B T$. Сначала возбуждаются длинноволновые фононы, которые заполняют квантовые состояния внутри сферы, радиус которой

$$p_m = \frac{k_B T}{c}.$$

Число заполненных квантовых состояний при температуре T равно

$$N_f = \frac{4/3 \cdot \pi p_m^3}{(2\pi\hbar/L)^3} = \frac{4/3 \cdot \pi k_B^3}{(2\pi\hbar c/L)^3} T^3$$

и растет с ростом температуры пропорционально T^3 . Средняя энергия всех фононов в каждом заполненном состоянии $k_B T$. Поэтому полная энергия всех фононов, возбужденных при температуре T :

$$U(T) \approx k_B T \cdot N_f = \frac{4/3 \cdot \pi k_B^4}{(2\pi\hbar c/L)^3} T^4.$$

Эта энергия и является тепловой энергией твердого тела. Для теплоемкости получаем следующую температурную зависимость:

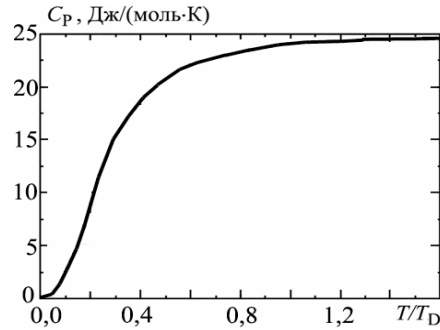
$$C_T(T) \approx \frac{dU(T)}{dT} = \frac{16/3 \cdot \pi k_B^4}{(2\pi\hbar c/L)^3} T^3. \quad (5.25)$$

Молярная теплоемкость

$$C(T) = \frac{M}{\rho L^3} C_T(T) = \frac{16/3 \cdot \pi M k_B^4}{\rho (2\pi\hbar c)^3} T^3. \quad (5.26)$$

Зависимость $C(T) \sim T^3$ (5.26) называется **законом Дебая**.

Рис.5.2. Качественная зависимость теплоемкости твердых тел от температуры (нормированной на температуру Дебая).



Переход от одной функциональной зависимости (5.26) к другой (5.22) происходит при характерной температуре T_D , называемой **температурой Дебая**. На рис.5.2 представлена качественная зависимость теплоемкости твердых тел от температуры.

Для оценки температуры T_D используют следующую формулу Дебая (в системе СИ):

$$T_D \approx 1,9 \cdot 10^{-3} \sqrt{\frac{E_Y}{\rho^{1/3} M^{2/3}}}, \quad (5.27)$$

где E_Y – модуль Юнга, ρ – плотность вещества $\rho = \frac{m}{a^3} = \frac{M}{a^3 N_A}$, m – масса атома в узле кубической решетки, M – молярная масса вещества, N_A – число Авогадро.

5.2. Задачи с решениями

Задача. 5.2.1. Получите выражение для теплоемкости идеального газа в процессе, заданном в p – T переменных.

Решение

Полный дифференциал давления, записанный через (V, T) переменные, равен:

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV. \quad (5.28)$$

Для моля идеального газа из уравнения состояния имеем:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V} \text{ и } \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -\frac{RT}{V^2} = -\frac{p}{V} \quad (5.29)$$

С учетом (5.29) из (5.28) находим dV/dT для данного процесса

$$\frac{dV}{dT} = \frac{dp/dT - (dp/dT)_V}{(dp/dV)_T} = \frac{(dp/dT) - R/V}{-p/V}$$

и получаем выражение для теплоемкости:

$$\begin{aligned} C &= C_V + p \frac{dV}{dT} = C_V - V \frac{dp}{dT} + R = \\ &= C_p - V \frac{dp}{dT} = C_p - \frac{RT}{p} \frac{dp}{dT}, \end{aligned} \quad (6.30)$$

где dp/dT берется вдоль кривой процесса.

$$\text{Ответ: } C = C_p - \frac{RT}{p} \frac{dp}{dT}.$$

Задача 5.2.2. Получите уравнение политропического процесса в $p-V$, $T-V$ и $p-T$ переменных, считая известными теплоемкости газа в изохорическом C_V , изобарическом C_p и заданном политропическом C процессах.

Решение

Используем для теплоемкости идеального газа в произвольном процессе соотношение (5.16)

$$C = C_V + p \frac{dV}{dT}.$$

Второе слагаемое, зависит от процесса и в общем случае содержит три изменяющихся параметра: p , V и T . Оставим два параметра: V и T . Используя уравнение состояния и уравнение Майера (5.18), выражаем давление через V и T :

$$p = p(V, T) = R \frac{T}{V} = (C_p - C_V) \frac{T}{V}.$$

Тогда уравнение (5.16) принимает вид

$$C - C_V = (C_p - C_V) \frac{T}{V} \frac{dV}{dT}$$

и решается методом разделения переменных:

$$(C - C_V) \frac{dT}{T} = (C_p - C_V) \frac{dV}{V}. \quad (5.31)$$

Введем для константы $\frac{(C_p - C_V)}{(C - C_V)}$ обозначение:

$$1 - n = \frac{C_p - C_V}{C - C_V}, \quad (5.32)$$

где

$$n = \frac{C - C_p}{C - C_V}$$

называется *показателем политропического процесса* (*показателем политропы*).

С учетом (5.32) уравнение (5.31) принимает следующий вид:

$$\frac{dT}{T} = (1 - n) \frac{dV}{V}. \quad (5.33)$$

Интегрируем (5.33), получаем уравнение политропического процесса в $T-V$ переменных:

$$\ln T = (1 - n) \ln V + \text{const},$$

или

$$TV^{n-1} = \text{const}. \quad (5.34)$$

Используя уравнение состояния, можно записать уравнение политропы через другие пары переменных:

$$pV^n = \text{const}, \quad (5.35)$$

$$pT^{(n-1)/n} = \text{const}. \quad (5.36)$$

Показатель политропы может изменяться в широких пределах $-\infty < n < +\infty$. Зависимость теплоемкости от показателя политропы n находим из (5.32):

$$C = C_V \frac{n - \gamma}{n - 1}, \quad (5.37)$$

где $\gamma = C_p / C_V$. Зависимость $C(n)$ представлена на рис. 5.3, а в табл. 5.1 приведены значения показателя политропы и теплоемкости для некоторых политропических процессов.

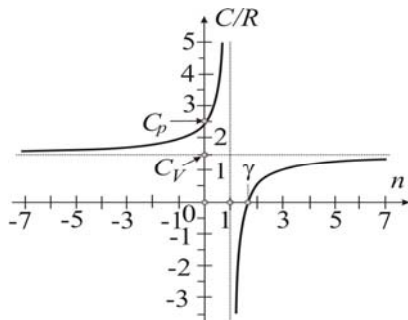


Рис. 5.3. Молярная теплоемкость C , деленная на R для идеального одноатомного газа в политропических процессах в зависимости от показателя политропы n .

Таблица 5. 1.

**Значения показателя политропического процесса n
и теплоемкости C для некоторых политропических процессов**

Процесс	n	C
изобарический $p = \text{const}$	0	C_p
изотермический $pV = RT = \text{const}$	1	$\pm\infty$
адиабатический $pV^\gamma = \text{const}$	γ	0
изохорический $V = \text{const}$	$\pm\infty$	C_V

В случае адиабатического ($\delta Q = 0$) политропического процесса теплоемкость $C = \delta Q / dT = 0$, а показатель равен $n = \gamma = C_p / C_V$.

Ответ: $pV^n = \text{const}$, $TV^{n-1} = \text{const}$, $pT^{(n-1)/n} = \text{const}$.

Задача 5.2.3. Получите выражение для теплоемкости вещества в процессе, заданном в (T, V) переменных. Считать известными γ и $C_V = \text{const}$.

Решение

В соотношение (5.21) для теплоемкости в произвольном процессе входит производная $(\partial U / \partial V)_T$, которую можно найти, используя выражение для известной теплоемкости $C_p = \gamma C_V$ в изобарическом процессе:

$$C_p = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (5.38)$$

Из (5.38) имеем

$$\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] = \frac{C_p - C_V}{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}. \quad (5.39)$$

С учетом (5.39) соотношение аналогичное (5.38) записанное для теплоемкости в произвольном процессе принимает вид:

$$C = C_V + \frac{C_p - C_V}{\left(\partial V / \partial T \right)_p} \frac{dV}{dT}, \quad (5.40)$$

или

$$C = C_V \left[1 + (\gamma - 1) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \left(\frac{dV}{dT} \right) \right]. \quad (5.41)$$

и представляет собой выражение для теплоемкости в (T, V) переменных.

Ответ:
$$C = C_V \left[1 + (\gamma - 1) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \left(\frac{dV}{dT} \right) \right].$$

Задача 5.2.4. Какую работу нужно совершить, чтобы воду в жидком состоянии в количестве $\nu=10$ молей при давлении $p_1=1$ атм сжать до давления $p_2=25$ атм при постоянной температуре $T=20^\circ\text{C}$? Среднее значение коэффициента изотермической сжимаемости $\chi_T = 48 \cdot 10^{-6} \text{ атм}^{-1}$. Во сколько раз возрастет работа, если конечное давление будет $p'_2 = 100 \text{ атм}$?

Решение

Изменение объема как функции температуры и давления:

$$dV(T, p) = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp$$

при $dT = 0$ принимает вид:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp = -\langle V \rangle \chi_T dp. \quad (5.42)$$

С учетом полученного для dV выражения (5.42) работа сил давления воды:

$$\Delta A = \int p dV = - \int_{p_1}^{p_2} p \langle V \rangle \chi_T dp = -\frac{1}{2} \langle V \rangle \chi_T (p_2^2 - p_1^2).$$

Работа внешних сил:

$$\Delta A_{ex} = -\Delta A = \frac{1}{2} \langle V \rangle \chi_T (p_2^2 - p_1^2), \quad (5.43)$$

где $\langle V \rangle = \frac{M\nu}{\langle \rho \rangle}$, $M = 18 \text{ г / моль}$, $\langle \rho \rangle = 1 \text{ г/см}^3$.

Подставляя численные данные, получаем (в системе СИ):

$$A_{\text{ex}} = \frac{M\nu}{2\langle\rho\rangle} \chi_T (p_2^2 - p_1^2) =$$

$$= \frac{18 \cdot 10^{-3} \cdot 10}{2 \cdot 10^3} \cdot 48 \cdot 10^{-11} (25^2 - 1^2) \cdot 10^{10} \approx 0,27 \text{ Дж}.$$

При увеличении конечного давления до 100 атм работа

$$A'_{\text{ex}} = \frac{M\nu}{2\langle\rho\rangle} \chi_T (p_2'^2 - p_1^2) =$$

$$= \frac{18 \cdot 10^{-3} \cdot 10}{2 \cdot 10^3} \cdot 48 \cdot 10^{-11} (100^2 - 1^2) \cdot 10^{10} \approx 4,32 \text{ Дж},$$

т.е. возрастает в $A'_{\text{ex}}/A_{\text{ex}} \approx 16$ раз.

Ответ: $A_{\text{ex}} = \frac{M\nu}{2\langle\rho\rangle} \chi_T (p_2^2 - p_1^2) \approx 0,27 \text{ Дж}, \frac{A'_{\text{ex}}}{A_{\text{ex}}} \approx 16.$

Задача 5.2.5. Сжатие идеального газа (гелия He) происходит по закону $V = ap^{-1/2}$, где $a = 3 \text{ м}^3 \text{ Па}^{1/2} = \text{const}$, от объема $V_1 = 10 \text{ л}$ до объема $V_2 = V_1/2$. Нагревается или охлаждается газ? Определить теплоемкость и все составляющие энергетического баланса (ΔU_{12} , A_{12} , Q_{12}) в этом процессе.

Решение

Изобразим на p – V диаграмме кривую заданного процесса $p = a^2/V^2$ и изотермы, проходящие через начальное и конечное состояния (рис. 5.4). Как видно из рисунка, в данном процессе при сжатии газ нагревается. Найдем зависимость $T(V)$ в процессе.

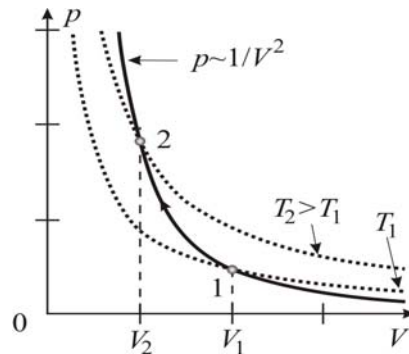


Рис. 5.4. Процесс сжатия $V = ap^{-1/2}$ гелия от объема V_1 до объема V_2 и изотермы T_1 и T_2 для начального и конечного состояний.

Запишем систему уравнений:

$$\left. \begin{array}{l} \text{уравнение процесса : } p = a^2 / V^2, \\ \text{уравнение состояния : } pV = \nu RT. \end{array} \right\} \quad (5.44)$$

Решая систему (5.44), получаем уравнение процесса в параметрах T – V :

$$T = \frac{a^2}{\nu R V}, \quad (5.45)$$

которое подтверждает, что в процессе сжатия (уменьшения V) газ нагревается.

Теплоемкость газа в данном процессе можно определить двумя способами.

1 способ базируется на том, что процесс – политропический $pV^2 = \text{const}$ с показателем политропы $n = 2$.

Из (5.37) получаем значение молярной теплоемкости

$$C = C_V \frac{n - \gamma}{n - 1} = C_V (2 - \gamma) = C_V - R. \quad (5.46)$$

Для одноатомного газа число степеней свободы одной молекулы $i = 3$ и $C_V = 3R/2$, а $C = R/2$.

2 способ вычисления теплоемкости – более общий и применим для произвольного процесса в идеальном газе (не только политропического). Он основан на определении теплоемкости (5.16) и полученном выше уравнении процесса в параметрах T – V (5.44).

Из (5.45) находим

$$\frac{dT}{dV} = -\frac{a^2}{\nu R V^2}. \quad (5.47)$$

Для нахождения молярной теплоемкости в процессе подставим (5.47) в (5.16) при $\nu = 1$ и получим:

$$C = C_V + p \left(\frac{dT}{dV} \right)^{-1} = C_V + \frac{a^2}{V^2} \left(-\frac{V^2 R}{a^2} \right) = C_V - R = \frac{R}{2}.$$

Составляющие энергетического баланса. Для удобства вычислений определим сначала все параметры начального и конечного состояний, основываясь на том, что каждое из состояний равновесного процесса удовлетворяет как уравнению состояния, так и уравнению процесса.

Из системы уравнений, записанных для начального состояния 1:

$$\text{уравнение процесса } p_1 = a^2 / V_1^2,$$

$$\text{уравнение состояния } p_1 V_1 = \nu R T_1,$$

получаем значения всех параметров начального состояния:

$$\left\{ p_1 = a^2 / V_1^2, \quad V_1, \quad T_1 = a^2 / (\nu R V_1) \right\}.$$

Из системы уравнений для конечного состояния:

$$\text{уравнение процесса } p_2 = \frac{a^2}{V_2^2},$$

$$\text{уравнение состояния } p_2 V_2 = \nu R T_2$$

получаем неизвестные параметры конечного состояния:

$$\left\{ p_2 = a^2 / V_2^2, \quad V_2, \quad T_2 = a^2 / (\nu R V_2) \right\}.$$

Изменение внутренней энергии:

$$\Delta U_{12} = \nu C_V (T_2 - T_1) = \frac{a^2 C_V}{R} \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) = \frac{3a^2}{2V_1} = 1350 \text{ Дж} > 0;$$

работа газа:

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{a^2}{V^2} dV = a^2 \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) = -\frac{a^2}{V_1} = -900 \text{ Дж} < 0;$$

теплота (из первого начала термодинамики):

$$Q_{12} = \Delta U_{12} + \Delta A_{12} = \frac{a^2}{2V_1} = 450 \text{ Дж} > 0,$$

или, используя полученное выше выражение для теплоемкости:

$$\begin{aligned} Q_{12} &= \int_{T_1}^{T_2} \nu C dT = \nu (C_V - R) (T_2 - T_1) = \\ &= \frac{a^2 (C_V - R)}{R} \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) = \frac{a^2}{2V_1}. \end{aligned}$$

Графически зависимости от объема V изменения внутренней энергии и совершенной газом работы в процессе сжатия ($V_2 < V < V_1$) представлены на рис. 5.5.

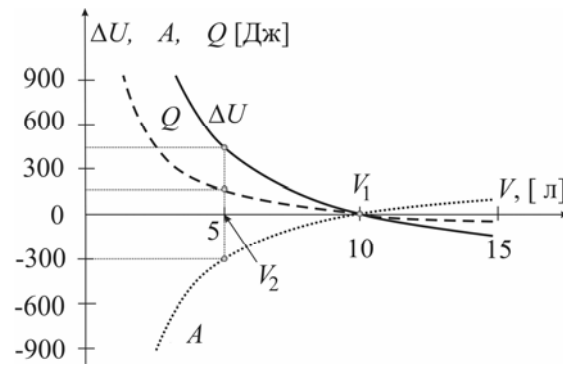


Рис. 5.5. Изменение внутренней энергии ΔU гелия, совершаемая им работа A и подведенная теплота Q в процессе $V = ap^{-1/2}$ сжатия газа от объема $V_1 = 10$ л до объема $V_2 = 5$ л.

Ответ: Газ нагревается, $C = C_V - R = \frac{R}{2}$, $\Delta U_{12} = \frac{3a^2}{2V_1} = 1350$ Дж,

$$A_{12} = -\frac{a^2}{V_1} = -900 \text{ Дж}, \quad Q_{12} = \frac{a^2}{2V_1} = 450 \text{ Дж}.$$

Задача 5.2.6. Кислород массой $m = 24$ г участвует в процессе $p = p_0 + aV^2$, где $p_0 = 0,2$ атм и a – положительная постоянная. В начальном состоянии газ занимает объем $V_1 = 5$ л и при температуре $T_1 = 290$ К, в конечном состоянии $V_2 = 2V_1$. В рамках модели идеального газа определите теплоемкость $C(V)$.

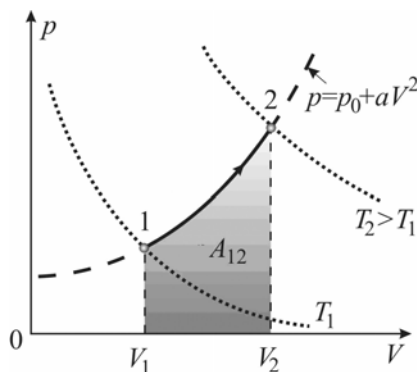


Рис. 5.6. Процесс $p = p_0 + aV^2$ расширения кислорода от объема V_1 до объема V_2 и изотермы T_1 и T_2 (пунктирные кривые) для начального 1 и конечного 2 состояний. Затемненная площадь равна работе газа A_{12} .

Решение

1) Определение знаков составляющих энергетического баланса. Так как $\Delta V > 0$, то $A_{12} > 0$ – газ совершает работу. Графическое изображение процесса (см. рис.5.6) и сравнение его с изотермическими процессами $T_1 = \text{const}$ и $T_2 = \text{const}$ позволяют заключить, что газ нагревается, то есть $\Delta U_{12} > 0$. Следовательно, $Q_{12} = \Delta U_{12} + A_{12} > 0$ – газ получает теплоту.

Параметры в любой точке процесса удовлетворяют двум уравнениям:

$$\left. \begin{aligned} \text{уравнению процесса: } p &= p_0 + aV^2, \\ \text{уравнению состояния: } pV &= \nu RT. \end{aligned} \right\} \quad (5.48)$$

Поэтому значение константы a в уравнении процесса может быть найдено подстановкой в систему (5.48) параметров начального состояния:

$$\left. \begin{aligned} p_1 &= p_0 + aV_1^2, \\ p_1V_1 &= \nu RT_1. \end{aligned} \right\} \quad (5.49)$$

Решая систему (5.49), получаем:

$$a = \left(\nu R \frac{T_1}{V_1} - p_0 \right) \frac{1}{V_1^2} = \frac{\nu RT_1 - p_0 V_1}{V_1^3}. \quad (5.50)$$

По известному процессу можно аналогично решению предыдущей задачи 2 способом определить теплоемкость. Решая систему (5.48), найдем сначала уравнение процесса в виде $T = T(V)$:

$$T(V) = \frac{1}{\nu R} (p_0 + aV^2) V,$$

а затем производную (дифференциальную характеристику этого процесса):

$$\frac{dT}{dV} = \frac{1}{\nu R} (p_0 + 3aV^2). \quad (5.51)$$

Подставляя (5.51) в (5.16), для молярной теплоемкости (при $\nu = 1$) получаем

$$\begin{aligned}
 C(V) &= C_V + p \left(\frac{dT}{dV} \right)^{-1} = C_V + R \frac{p_0 + aV^2}{p_0 + 3aV^2} = \\
 &= C_V + R \left(1 - \frac{2aV^2}{p_0 + 3aV^2} \right). \quad (5.52)
 \end{aligned}$$

Ответ: $C(V) = C_V + R \left(1 - \frac{2aV^2}{p_0 + 3aV^2} \right).$

Задача 5.2.7. Идеальный газ в количестве ν молей расширяется политропически от объема V_1 до объема V_2 с показателем политропы n . Температура газа в начальном состоянии T_1 . Известна теплоемкость $C_V = \text{const}$. Определите составляющие энергетического баланса ΔU_{12} , A_{12} , Q_{12} в этом процессе.

Решение

Используя уравнение состояния, находим параметры начального состояния:

$$\{p_1 = \nu RT_1 / V_1, \quad V_1, \quad T_1\}.$$

Константу в уравнении процесса $TV^{n-1} = \text{const}$ в переменных V , T выразим через параметры начального состояния. Тогда уравнение процесса принимает вид:

$$TV^{n-1} = T_1 V_1^{n-1}.$$

Параметры конечного состояния удовлетворяют уравнению состояния и уравнению процесса:

$$\left. \begin{array}{ll} \text{уравнение процесса} & T_2 V_2^{n-1} = T_1 V_1^{n-1} \\ \text{уравнение состояния} & p_2 V_2 = \nu RT_2. \end{array} \right\}$$

Из записанной системы уравнений получаем параметры конечного состояния:

$$\left\{ p_2 = \frac{\nu RT_1}{V_2} \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1}, \quad V_2, \quad T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \right\}.$$

Изменение внутренней энергии:

$$\Delta U_{12} = \nu C_V (T_2 - T_1) = \nu C_V T_1 \left[\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} - 1 \right]. \quad (5.53)$$

Для вычисления работы, совершаемой газом при расширении, требуется знание уравнения процесса в переменных p , V : $pV^n = p_1 V_1^n$.

Имеем:

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p_1 V_1^n \int_{V_1}^{V_2} V^{-n} dV = \frac{\nu R T_1}{n-1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \right]. \quad (5.54)$$

На p - V диаграмме A_{12} – площадь под кривой процесса (рис.5.7). Поэтому легко сравнить A_{12} для различных политропических процессов, если заданы, например, p_1 , V_1 и $V_2 > V_1$:

$$A_p > A_T > A_S; \quad A_V = 0.$$

Для вычисления теплоты, получаемой газом в политропическом процессе, можно, *во-первых*, воспользоваться первым началом термодинамики, а *во-вторых*, использовать выражение для теплоемкости (5.4).

В первом случае (см. (5.52) и (5.53)):

$$Q_{12} = \Delta U_{12} + A_{12} = \nu T_1 \left[\left(V_1 / V_2 \right)^{n-1} - 1 \right] (C_V - R / (n-1)),$$

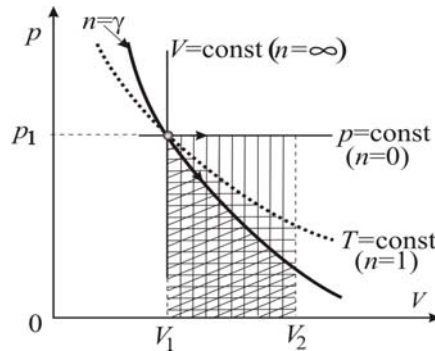


Рис. 5.7. Работа газа при расширении от объема V_1 до объема V_2 численно равна площади, отмеченной вертикальной штриховкой – для изобарического процесса, горизонтальной штриховкой – для изотермического процесса и косой штриховкой – для адиабатического процесса.

во втором:

$$Q_{12} = \int_{T_1}^{T_2} \nu C dT = \nu C (T_2 - T_1) =$$

$$= \nu T_1 \left[(V_1 / V_2)^{n-1} - 1 \right] (C_V - R / (n-1)).$$

Ответ: $\Delta U_{12} = \nu C_V T_1 \left[(V_1 / V_2)^{n-1} - 1 \right],$

$$A_{12} = \frac{\nu R T_1}{n-1} \left[1 - (V_1 / V_2)^{n-1} \right],$$

$$Q_{12} = \nu T_1 \left[(V_1 / V_2)^{n-1} - 1 \right] (C_V - R / (n-1)).$$

Задача 5.2.8. Идеальный газ с известной изохорической теплоемкостью $C_V = \text{const}$ находится в цилиндре под поршнем. Поршень вдвигается в цилиндр настолько медленно, что вследствие потери теплоты сквозь стенки изменение температуры газа при продвижении поршня в течение всего процесса вдвое меньше, чем было бы при адиабатическом перемещении поршня на такие же расстояния (рис. 5.8 а). Найти уравнение исследуемого процесса и выяснить, является ли он политропическим. Определить молярную теплоемкость газа в этом процессе. Параметры начального состояния V_0, T_0 известны.

Решение

Обозначим параметры для адиабатического процесса индексом 1, медленного – индексом 2, начальные состояния в обоих процессах – индексом 0 (рис. 5.8).

Проведем качественный анализ. Изобразим оба процесса на T – V (а) и p – V диаграммах (б) и сравним характеристики энергетического баланса для обоих процессов.

Для процесса 1 имеем

$$Q_1 = \Delta U_1 + A_1 = 0,$$

$$\Delta U_1 = C_V \Delta T_1 > 0,$$

$A_1 = -\Delta U_1 < 0$ (вертикально заштрихованная площадь на рис. 5.7б).

Для медленного процесса 2:

$$\Delta U_2 = \Delta U_1 / 2 > 0,$$

$A_2 < 0$ (горизонтально заштрихованная площадь на рис.5.8б),

$$|A_1| > |A_2| > \frac{|A_1|}{2}.$$

Отсюда для теплоты в процессе 2 получаем:

$$Q_2 = A_2 + \Delta U_2 < A_1 + \Delta U_1 = 0.$$

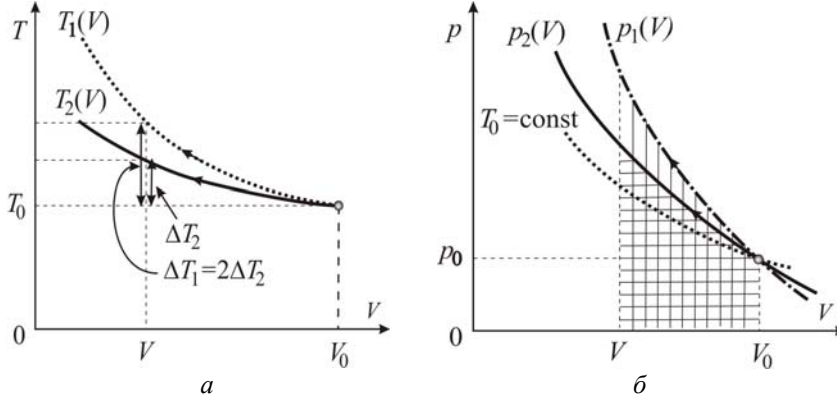


Рис. 5.8. Рассматриваемые в задаче процессы и изотерма T_0 на T - V (а) и на p - V (б) диаграммах.

Таким образом, в медленном процессе газ нагревается, отдавая теплоту. Это означает, что *теплоемкость в процессе 2 отрицательна*.

Уравнение медленного процесса 2 легко получить, используя известное уравнение адиабатического процесса 1 и условие задачи для отношения температур газа в этих процессах:

$$\left. \begin{aligned} T_0 V_0^{\gamma-1} &= T_1 V^{\gamma-1} \\ T_1 - T_0 &= 2(T_2 - T_0) \end{aligned} \right\} \rightarrow T_2 = \frac{1}{2} T_0 \left[1 + (V_0/V)^{\gamma-1} \right]. \quad (5.55)$$

Анализ уравнения (5.55) показывает, что процесс 2 не политропический.

Продифференцируем (5.55)

$$\frac{dT_2}{dV} = -\frac{1}{2} T_0 (\gamma - 1) \frac{V_0^{\gamma-1}}{V^\gamma}.$$

Для теплоемкости получаем

$$\begin{aligned}
 C_2 &= C_V + p \left(\frac{dT_2}{dV} \right)^{-1} = C_V - \frac{RT}{V} \cdot \frac{2V^\gamma}{T_0(\gamma-1)V_0^{\gamma-1}} = \\
 &= C_V \left[1 - \frac{2T}{T_0} \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\gamma-1} \right] = -C_V \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\gamma-1}.
 \end{aligned}$$

Таким образом, в исследуемом процессе теплоемкость отрицательна и уменьшается по модулю с уменьшением объема.

Можно получить зависимость C_2 от температуры. Используя уравнение процесса (5.55), находим:

$$\begin{aligned}
 C_2 &= C_V \left[1 - \frac{2T}{T_0} \left(\frac{2T}{T_0} - 1 \right)^{-1} \right] = \\
 &= C_V + \frac{2V^\gamma}{T_0(\gamma-1)V_0^{\gamma-1}} = -C_V \left(\frac{2T}{T_0} - 1 \right)^{-1} < 0.
 \end{aligned}$$

Ответ: Уравнение процесса $T(V) = \frac{1}{2}T_0 \left[1 + (V_0/V)^{\gamma-1} \right]$, теплоемкость $C(V) = -C_V (V/V_0)^{\gamma-1}$ или $C(T) = -C_V (2T/T_0 - 1)^{-1}$.

Задача 5.2.9. Для смеси идеальных газов (неон в количестве $\nu_{\text{Ne}} = \nu_1 = 0,2$ кмоль и водород в количестве $\nu_{\text{H}_2} = \nu_2 = 0,5$ кмоль) определить удельную теплоемкость и отношение $\gamma = C_p/C_V$. Численный расчет провести для изохорического и изобарического процессов.

Решение

Теплоемкость C_0 смеси в любом произвольном процессе может быть выражена через молярные теплоемкости C_1 , C_2 отдельных компонентов (расчет которых был дан в предыдущих задачах). В силу аддитивности теплоты, входящей в общее определение теплоемкости, имеем

$$C_0 = \frac{\delta Q_1 + \delta Q_2}{dT} = \nu_1 C_1 + \nu_2 C_2,$$

поэтому удельная теплоемкость смеси для произвольного процесса:

$$\bar{C}_0 = \frac{\nu_1 C_1 + \nu_2 C_2}{\nu_1 M_1 + \nu_2 M_2}.$$

С учетом (5.15) для изохорического процесса

$$\bar{C}_{0V} = \frac{R}{2} \cdot \frac{\nu_1 i_1 + \nu_2 i_2}{\nu_1 M_1 + \nu_2 M_2},$$

и с учетом (5.17) для изобарического процесса

$$\bar{C}_{0p} = \bar{C}_{0V} + \frac{R(\nu_1 + \nu_2)}{\nu_1 M_1 + \nu_2 M_2}.$$

Отношение γ равно

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{\bar{C}_{0p}}{\bar{C}_{0V}} = 1 + 2 \frac{\nu_1 + \nu_2}{\nu_1 i_1 + \nu_2 i_2}.$$

Заметим, что в общем случае γ зависит как от числа степеней свободы, так и от соотношения числа молей компонентов смеси.

Численный расчет. Для неона: $M_1 = 20$ кг/кмоль, $i = 3$; для водорода $M_2 = 2$ кг/кмоль, $i_2 = 5$ (при $85 \text{ K} < T < T_c = 6 \text{ 400 K}$).

Удельные теплоемкости и отношение γ для смеси газов равны соответственно

$$\bar{C}_{0V} = \frac{8,31}{2} \cdot \frac{0,2 \cdot 3 + 0,5 \cdot 5}{0,2 \cdot 20 + 0,5 \cdot 2} \approx 2,6 \text{ кДж / (кг} \cdot \text{K)},$$

$$\bar{C}_{0p} = 2,58 + \frac{8,31 \cdot 0,7}{0,2 \cdot 20 + 0,5 \cdot 2} \approx 3,7 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{K)},$$

$$\gamma = 1 + 2 \frac{0,7}{3 \cdot 0,2 + 5 \cdot 0,5} = 1,45.$$

$$\text{Ответ: } \bar{C}_0 = \frac{\nu_1 C_1 + \nu_2 C_2}{\nu_1 M_1 + \nu_2 M_2}, \quad \gamma = 1 + 2 \frac{\nu_1 + \nu_2}{\nu_1 i_1 + \nu_2 i_2} = 1,45,$$

$$\bar{C}_{0V} \approx 2,6 \text{ кДж / (кг} \cdot \text{K)}, \quad \bar{C}_{0p} \approx 3,7 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{K)}.$$

Задача 5.2.10. Оценить температуру Дебая для свинца и вольфрама (см. табл. 5.2) и сравнить для них температурный ход теплоемкости.

Таблица 5.2

**Значения молярной массы, плотности и модуля Юнга
для свинца и вольфрама**

Вещество	Молярная масса, г/моль	Плотность, 10^3 кг/м^3	Модуль Юнга E_Y , 10^{10} Н/м^2
Свинец Pb	207,2	11,3	1,6
Вольфрам W	183,9	19,1	39

Экспериментальные данные теплоемкости C_p [Дж/(моль·К)] при атмосферном давлении для свинца и вольфрама представлены в табл. 5.3.

Таблица 5.3

**Экспериментальные значения теплоемкости C_p (Дж/(моль·К)) свинца и
вольфрама для различных температур**

T°, K	20	40	80	150	250	400	600	1000
$C_p(\text{Pb})$	11,0	19,6	23,7	25,3	26,4	27,5	29,4	29,4
$C_p(\text{W})$	0,3	3,3	12,8	20,5	23,7	25,1	25,8	27,2

Решение

По формуле (5.27) вычисляем температуру Дебая:

$$T_D(\text{Pb}) \approx 1,9 \cdot 10^{-3} \sqrt{\frac{E_Y}{\rho^{1/3} M^{2/3}}} \approx 86 \text{ K},$$

$$T_D(\text{W}) \approx 1,9 \cdot 10^{-3} \sqrt{\frac{E_Y}{\rho^{1/3} M^{2/3}}} \approx 404 \text{ K}.$$

Экспериментальные значения: $T_D(\text{Pb}) \approx 105 \text{ K}$, $T_D(\text{W}) \approx 310 \text{ K}$ достаточно хорошо согласуются с полученными оценочными значениями температур Дебая.

Значительное различие температур Дебая для свинца и для вольфрама связано, прежде всего, с различием значений модулей Юнга, которое объясняет также и различие в скорости звука для этих веществ:

$$c(\text{Pb}) = \sqrt{\frac{E_Y}{\rho}} \approx 1190 \text{ м/с}, \quad c(\text{W}) = \sqrt{\frac{E_Y}{\rho}} \approx 4520 \text{ м/с}.$$

На рис. 5.9 представлены температурные зависимости теплоемкости для свинца (сплошная линия) и вольфрама (штриховая линия). Значения температур Дебая отмечены пунктирными прямыми.

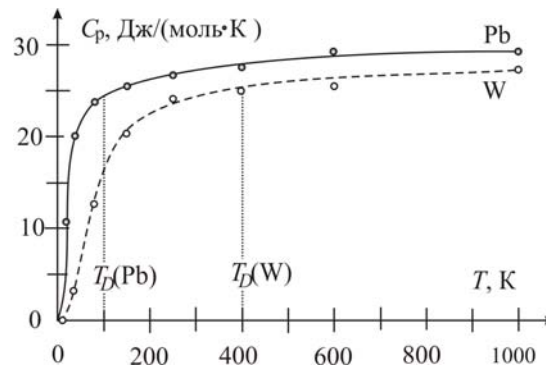


Рис. 5.9. Температурные зависимости теплоемкости для свинца (сплошная кривая) и вольфрама (штриховая кривая). Температуры Дебая отмечены пунктирными прямыми.

Ответ: $T_D(\text{Pb}) \approx 1,9 \cdot 10^{-3} \sqrt{\frac{E_Y}{\rho^{1/3} M^{2/3}}} \approx 86 \text{ К} ,$

$$T_D(\text{W}) \approx 1,9 \cdot 10^{-3} \sqrt{\frac{E_Y}{\rho^{1/3} M^{2/3}}} \approx 404 \text{ К} .$$

Задача 5.2.11. Для солей KCl и NaCl температуры Дебая равны соответственно $T_D(\text{KCl}) \approx 227 \text{ К}$ и $T_D(\text{NaCl}) \approx 281 \text{ К}$. Рассчитайте удельные теплоемкости солей при $T = 300 \text{ К}$.

Решение

Поскольку температура, при которой вычисляются теплоемкости, выше температуры Дебая для обоих веществ, то для вычислений можно использовать закон Дюлонга и Пти. Энергия одного атома (как трехмерного осциллятора в узле решетки) равна $3k_B T$, а энергия двухатомной молекулы соли – $6k_B T$, следовательно, энергия моля соли равна $6RT$. Таким образом, удельная теплоемкость двухатомной соли

$$\bar{C} = 6R / M . \quad (5.56)$$

Используя значения молярных масс:

$$M(\text{KCl}) = M(\text{K}) + M(\text{Cl}) = 74,5 \text{ г/моль} ,$$

$$M(\text{NaCl}) = M(\text{Na}) + M(\text{Cl}) = 58,4 \text{ г/моль} ,$$

для удельных теплоемкостей получаем:

$$\bar{C}(\text{KCl}) = 670 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К}),$$

$$\bar{C}(\text{NaCl}) = 850 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К}).$$

Ответ: $\bar{C}(\text{KCl}) = 670 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К}), \bar{C}(\text{NaCl}) = 850 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К}).$

5.3. Задачи для самостоятельного решения

Задача 5.3.1. Оцените внутреннюю энергию воздуха в комнате, имеющей размеры $(5 \times 4 \times 2,5) \text{ м}^3$. Давление атмосферное. Воздух считать смесью идеальных газов с показателем адиабаты $\gamma = 1,4$.

Ответ: $U = \frac{pV}{\gamma - 1} = 12,5 \text{ МДж}.$

Задача 5.3.2. В цилиндрическом сосуде, открытом с одного конца, под поршнем находятся ν молей идеального газа (рис. 5.10).

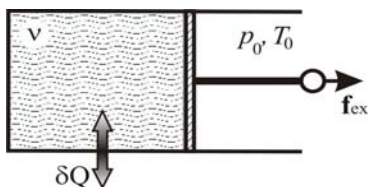


Рис. 5.10. Открытый с одного конца цилиндрический сосуд с поршнем.

Стенки сосуда теплопроводящие. Температура и давление окружающей среды постоянны и равны T_0 и p_0 . Какую работу должны совершить внешние силы, чтобы объем газа под поршнем медленно (квазистатически) увеличился в a раз?

Ответ: $\Delta A_{\text{ex}} = \int_{V_0}^{aV_0} (p_0 - p) dV = \nu RT_0 (a - 1 - \ln a).$

Задача 5.3.3. Цилиндрический сосуд расположен горизонтально и разделен поршнем на два равных объема. Длина цилиндра 2ℓ , площадь сечения Σ (рис. 5.11). Стенки сосуда теплопроводящие. Температура окружающего воздуха постоянна и равна T_0 . В обеих частях цилиндра находится по ν молей идеального газа. Поршень начинают медленно перемещать. Найдите зависимость работы внешней силы A_{ex} как функцию координаты поршня x . Трением поршня о стенки цилиндра пренебречь.

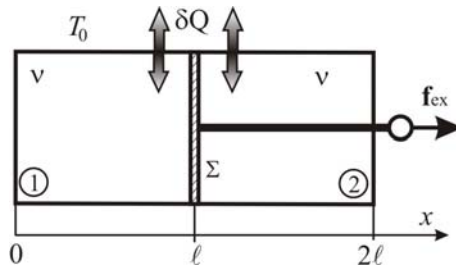
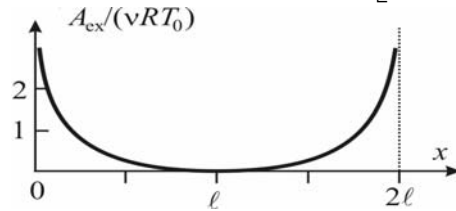


Рис. 5.11. Цилиндрический сосуд, разделенный поршнем на два равных объема.

Ответ: (см. рис. 5.12) $A_{\text{ex}}(x) = -\nu RT_0 \ln \left[\frac{x(2\ell - x)}{\ell^2} \right]$

Рис. 5.12. Зависимость работы внешней силы A_{ex} от координаты поршня x .

Задача 5.3.4. Теплоизолированный цилиндрический сосуд расположен горизонтально и разделен теплопроводящим поршнем на два равных объема. Длина цилиндра 2ℓ , площадь сечения Σ (рис. 5.13). В обеих частях цилиндра при температуре T_0 находится по ν молей идеального газа, показатель адиабаты которого γ . Поршень начинают медленно перемещать. Найдите зависимость $T(x)$ температуры газа T от координаты поршня x . Трением поршня о стенки цилиндра можно пренебречь.

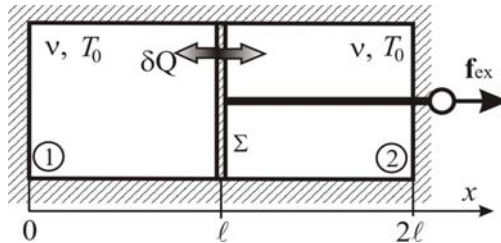


Рис. 5.13. Цилиндрический сосуд, разделенный поршнем на два равных объема.

Ответ: Из $dU = \delta A_{\text{ex}}$, где $dU = 2\nu C_V dT$, $\delta A_{\text{ex}} = (p_2 - p_1)(dx\Sigma) = \nu RT \left[\frac{1}{2\ell - x} - \frac{1}{x} \right] dx$, получаем (см. рис.5.13):

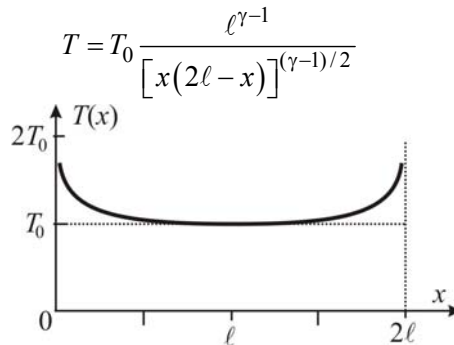


Рис. 5.13. Зависимость температуры газа T от координаты поршня x .

Задача 5.3.5. В закрытом сосуде объемом $V = 20$ л находится аммиак NH_3 при атмосферном давлении. Какое количество теплоты следует отвести от газа, чтобы понизить его температуру от $T_1 = 300$ К до $T_2 = 240$ К (239,8 К – температура кипения аммиака при $p = 1$ атм). Как при этом изменится внутренняя энергия аммиака? Показатель адиабаты $\gamma = 1,31$.

Ответ: $Q = \Delta U = -\frac{pV(T_2 - T_1)}{T_1(\gamma - 1)} \approx -1,3 \text{ кДж}$.

Задача 5.3.6. Идеальный газ, находящийся при температуре T_1 изобарически сжали так, что его объем уменьшился в α раз. После изотермического расширения объем газа стал равен первоначальному. Определить теплообмен ΔQ газа. Число молей газа ν , показатель адиабаты γ .

Ответ: $\Delta Q = \frac{\nu RT_1}{\alpha(\gamma - 1)} [(\gamma - 1) \ln \alpha - \gamma(\alpha - 1)]$.

Задача 5.3.7. Покажите, что работа A идеального газа в политропическом процессе пропорциональна изменению его внутренней энергии ΔU . Найдите отношение $A/\Delta U$, считая известными показатели политропы n и адиабаты γ .

Ответ: $A / \Delta U = (\gamma - 1) / (1 - n)$.

Задача 5.3.8. Изобразите графически на (pV) - диаграмме процессы в идеальном газе а) $p = p_0 + a/V^3$, б) $p = p_0 e^{-aV^2}$ и определите максимально возможные температуры в этих процессах. В уравнениях процессов p_0 и a – положительные постоянные, V – объем одного моля газа.

Ответ: а) $T = \frac{3}{R} \left(\frac{ap_0^2}{4} \right)^{1/3}$, б) $T = \frac{p_0}{R\sqrt{2ae}}$.

Задача 5.3.9. В теплоизолированном цилиндрическом сосуде длиной 2ℓ и площадью основания Σ может свободно перемещаться легкий теплоизолирующий поршень. Первоначально поршень находится в центре сосуда (рис. 5.14), а в обеих частях сосуда – по ν молей идеального газа под давлением p_0 . Затем газ в первой части сосуда стали нагревать (достаточно медленно, процессы можно считать квазистатическими). Определите зависимости температуры газа в обеих частях сосуда и его теплоемкости от координаты поршня x (см. рис. 5.14). Показатель адиабаты газа равен γ .

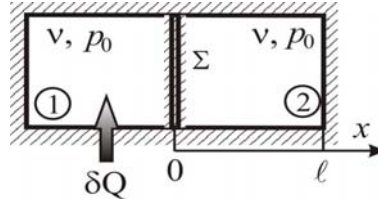


Рис. 5.14. Теплоизолированном цилиндрическом сосуде длиной 2ℓ и площадью основания Σ .

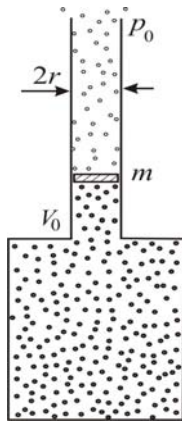
Ответ: $T_1 = \frac{p_0 \ell^\gamma \Sigma}{\nu R} \cdot \frac{(\ell + x)}{(\ell - x)^\gamma}$, $T_2 = \frac{p_0 \ell^\gamma \Sigma}{\nu R} \cdot \frac{1}{(\ell - x)^{\gamma-1}}$,

$C_1 = \nu R \frac{2\gamma}{\left[\gamma^2 - 1 + (\gamma - 1)^2 x / \ell \right]}$, $C_2 = 0$.

Задача 5.3.10. При изобарическом расширении $m = 280$ г азота ему сообщили $Q = 11,24$ кДж теплоты. При этом температура азота увеличилась от $T_1 = 100$ К до $T_2 = 140$ К. Найти величину $\gamma = C_p/C_v$ азота, характерную для данного интервала температур.

Ответ: $\gamma = \frac{Q}{Q - R(T_2 - T_1)m/M} \approx 1,42.$

Задача 5.3.11. Большой сосуд имеет открытое горлышко в виде узкой вертикальной цилиндрической трубки, в которую вставлен



поршень, способный перемещаться вдоль трубки без трения (рис. 5.15). Радиус цилиндрической трубки r . Масса поршня m . Под поршнем в сосуде находится идеальный газ. Над поршнем давление атмосферное p_0 . В равновесии объем, занимаемый газом, равен V_0 . Измеряя период τ малых колебаний поршня, можно определить γ для газа в сосуде (**метод Рухардта**). Найдите зависимость $\gamma(T)$. Процесс в газе считать адиабатическим.

Рис. 5.15. Большой сосуд с узкой вертикальной цилиндрической трубкой.

Ответ: $\gamma = \frac{4V_0 m}{p_0 \tau^2 r^4}.$

Задача 5.3.12. Выразите разность удельных изобарической и изохорической теплоемкостей $\bar{C}_p - \bar{C}_V$ через коэффициенты теплового расширения α_p и изотермической сжимаемости χ_T при заданных температуре T и плотности вещества ρ . Используйте соотношение $C_p - C_V = T(\partial p / \partial T)_V (\partial V / \partial T)_p$ для разности молярных теплоемкостей.

Ответ: $\bar{C}_p - \bar{C}_V = \frac{T \alpha_p^2}{\rho \chi_T}.$

Задача 5.3.13. При каких значениях α в процессе $p \sim T^\alpha$ теплоемкость идеального газа отрицательна $C_\alpha < 0$? Показатель адиабаты газа γ .

Ответ: $C_\alpha = R \left[\frac{\gamma}{\gamma-1} - \alpha \right]; C_\alpha < 0$ при $\alpha > \frac{\gamma}{\gamma-1}$.

Задача 5.3.14. Температурные зависимости молярной теплоемкости идеального газа для двух процессов имеют вид: а) $C_a = C_V + \alpha RT$ и б) $C_b = R \frac{\beta}{T}$. Найти уравнения процессов в (T, V) переменных и работу, совершаемую газом при его нагревании от температуры T_1 до T_2 .

Ответ: а) $Ve^{-\alpha T} = \text{const}, A_a = \alpha R(T_2^2 - T_1^2);$

б) $VT^{1/(\gamma-1)}e^{\beta/T} = \text{const}, A_b = R \left[\beta \ln \frac{T_2}{T_1} - \frac{T_2 - T_1}{\gamma - 1} \right].$

Задача 5.3.15. Найдите уравнение процесса, в котором теплоемкость идеального газа изменяется по закону: 1) $C = C_V + aT$,

2) $C = C_p - \frac{RT}{T+a}$, 3) $C = C_V + R \frac{p}{3p+a}$.

Ответ: Для первого и второго процессов используем уравнение (5.31) в переменных (T, V) : $(dT/T)(C - C_V)/R = dV/V$.

1) $V \exp[-aT/R] = \text{const}, \quad 2) V(1 + a/T) = \text{const} \quad \text{или}$

$(T + a)/p = \text{const}, \quad 3) p\sqrt{2p+a}/T = \text{const} \quad \text{или}$

$\sqrt{2p+a}/V = \text{const}.$

Задача 5.3.16. Получите формулу для теплоемкости вещества в процессе, заданном в p, V переменных. Считать известными γ и $C_V = \text{const}$.

Ответ: $C = C_V \left[1 + \frac{\gamma-1}{1 - (\partial V / \partial p)_T (dp/dV)} \right].$

Задача 5.3.17. Покажите, что отношение коэффициентов изотермической и адиабатической сжимаемостей равно показателю адиабаты: $\chi_T / \chi_S = \gamma$.

Литература

1. Матвеев А.Н. Молекулярная физика. М: Высшая школа, 1981, §§14-18.
2. Кикоин А.К., Кикоин И.К. Молекулярная физика. 3-е изд. СПб: Лань, 2007, §§73-78.
3. Сивухин Д.В. Общий курс физики. ТП. Термодинамика и молекулярная физика. М: Наука. 1990, §§10-15, §§18-22.
4. Миронова Г.А., Михеева Л.Ф., Попов В.В. Разработка семинаров по молекулярной физике. М: Изд-во Московского университета, 1988, с.80-90.
5. Миронова Г.А., Брандт Н.Н., Салецкий А.М. Молекулярная физика и термодинамика в вопросах и задачах. М: Физический факультет МГУ, 2010, гл.5.
6. Касандрова О.Н., Матвеев А.Н., Попов В.В. Пособие по решению задач молекулярной физики. М: Изд-во Московского университета, 1974, раздел III.
7. Иродов И.Е. Задачи по общей физике. 9-е изд. СПб: Лань, 2005, 2.2.

Глава 6

**ЭНТРОПИЯ. ВТОРОЕ И ТРЕТЬЕ НАЧАЛА
ТЕРМОДИНАМИКИ****6.1. Теоретический материал**

Термодинамическая вероятность Γ является одной из важнейших характеристик состояния системы. Равновесное состояние – наиболее вероятное состояние, соответствующее максимуму термодинамической вероятности. С термодинамической вероятностью Γ связана еще одна характеристика системы – энтропия.

Энтропией S системы в состоянии с термодинамической вероятностью Γ называется величина:

$$S = k_B \ln \Gamma, \quad (6.1)$$

где k_B – постоянная Больцмана.

Связь энтропии с термодинамической вероятностью Γ обуславливает основные свойства энтропии.

1. Энтропия – *функция состояния* (равновесного), то есть ее значение для данного состояния не зависит от пути, по которому система пришла в это состояние. Каждому равновесному макросостоянию, которое характеризуется внутренними (p, V, T, N) и внешними (индукция магнитного и напряженность электрического поля) параметрами, соответствует свое значение термодинамической вероятности Γ , а, следовательно, и энтропии (6.1).

2. Энтропия – *мера упорядоченности* системы. Энтропия тем больше, чем больше Γ . Другими словами, чем больше число доступных микросостояний, тем больше разупорядоченность системы.

3. В состоянии полного порядка $\Gamma = 1$ и энтропия $S = 0$. Таким образом, состояние с $\Gamma = 1$ может служить естественным *началом отсчета* энтропии.

4. Если система состоит из двух подсистем, то с каждым из микросостояний Γ_1 первой подсистемы могут реализовываться Γ_2 состояний второй подсистемы. Следовательно, термодинамическая вероятность всей системы $\Gamma = \Gamma_1 \cdot \Gamma_2$, а энтропия S (см. (6.1)) равна

$$S = S_1 + S_2, \quad (6.2)$$

т.е. энтропия – *экстенсивная* (аддитивная) величина.

5. *Изолированная система*, будучи предоставлена самой себе, стремится к равновесному состоянию, соответствующему максимуму термодинамической вероятности. Это означает, что в такой системе все происходящие внутри нее самопроизвольные процессы могут приводить только к возрастанию энтропии: система переходит к состоянию с максимальным значением энтропии при заданных внешних условиях (*второе начало термодинамики*).

Энтропия *изолированной* системы не убывает со временем – такова краткая формулировка второго начала термодинамики. Таким образом, второе начало термодинамики определяет *направление самопроизвольных необратимых процессов*, для которых

$$dS > 0, \quad (6.3)$$

а величина dS – степень необратимости процесса в изолированной системе.

Существует также формулировка второго начала термодинамики в виде утверждения, называемого *принципом Кельвина*: невозможно создание циклического устройства (*вечного двигателя второго рода*), способного всю получаемую от нагревателя тепловую энергию преобразовать в работу. При этом обязательно часть теплоты должна быть передана холодильнику. Передача теплоты холодильнику часто называется *компенсацией*.

Третьей эквивалентной формулировкой второго начала служит *формулировка Клаузиуса*: невозможен циклический процесс, единственным результатом которого была бы передача теплоты от менее нагретого тела к более нагретому.

6. Второй закон термодинамики указывает *направление процессов* (но не дает информации о скорости процессов) и в то же время имеет статистический характер, то есть не является абсолютным законом. В изолированных макроскопических системах самопроизвольные процессы с уменьшением энтропии могут идти, но они маловероятны. К таким процессам можно отнести флуктуации плотности вещества, возникающие в результате хаотического движения молекул, которые становятся особенно значительными около критической точки.

7. В *обратимых процессах*, квазистатических, т.е. проходящих через ряд равновесных состояний, энтропия (как и термодинамическая вероятность Γ) может возрастать, убывать или оставаться неизменной.

8. При необратимых процессах к равновесным состояниям можно отнести только начальное 1 и конечное 2 состояния. Поэтому только для этих состояний можно указать определенные значения энтропии (S_1 и S_2). Конечное изменение энтропии в любом процессе (как обратимом, так и необратимом) определяется только параметрами начального и конечного состояний и не зависит от «хода» процесса:

$$\Delta S = S_2 - S_1. \quad (6.4)$$

9. В циклических процессах

$$\oint dS = 0. \quad (6.5)$$

10. Энтропия любой равновесной системы стремится к нулю при стремлении к нулю температуры: $S \xrightarrow[\text{при } T \rightarrow 0]{} 0$. Равенство нулю

энтропии следует из *постулата Планка*: энтропия индивидуально-го кристаллического вещества при абсолютном нуле температуры равна нулю, так как при этом $\Gamma = 1$ (*третье начало термодинамики*).

Строго говоря, постулат справедлив только для *идеальных кристаллических тел*, не имеющих дефектов, примесей и т.п.

11. Единицей измерения энтропии является $[S] = \text{Дж/К}$. Используется также *энтропийная единица*

$$1 \text{ эе} = \text{кал/К} = 4,1868 \text{ Дж/К}. \quad (8.6)$$

12. Для каждого макросостояния энтропия определяет *количество информации*, недостающее для полного описания системы, то есть детального описания микросостояний системы. Количество информации в битах определяется как $I = \log_2 \Gamma$, а поэтому связано с энтропией, выраженной в энтропийных единицах, формулой

$$S(\text{эе}) = 2,3 \cdot 10^{-24} I(\text{бит}). \quad (6.7)$$

Один бит информации содержится в сообщении о событии, которое имело только 2 возможных исхода. Например, сообщение о выпадении монеты решкой вверх содержит один бит информации.

13. Первое и второе начала термодинамики имеют *границы применимости*. Нижняя граница связана с неприменимостью термодинамики к микросистемам. Сверху область применимости термодинамики ограничена системами галактических размеров, по-

скольку для таких систем внутренняя энергия не аддитивна, а понятия температуры и энтропии определены в классической термодинамике для аддитивных систем.

Термодинамическое определение энтропии. В термодинамике параметр равновесного состояния S определяется через свой дифференциал для обратимых процессов:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (6.8)$$

Отношение $\delta Q/T$ называется элементарной *приведенной теплотой*.

Из (6.8) следует, что получаемая системой теплота δQ приводит к увеличению степени беспорядка, а, следовательно, к росту энтропии.

Из определения энтропии (6.8) следует также, что *изоэнтропический процесс* ($S = \text{const}$) – это обратимый адиабатический процесс ($\delta Q = 0$).

Поскольку энтропия является функцией состояния, то при *обратимом циклическом* процессе:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \oint dS = 0 \text{ – равенство Клаузиуса.} \quad (6.9)$$

Для циклического процесса, содержащего хотя бы один необратимый участок:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \text{ – неравенство Клаузиуса.} \quad (6.10)$$

Таким образом,
для обратимого процесса 1–2:

$$\frac{\delta Q}{T} = dS, \quad \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 dS = \Delta S_{12}, \quad (6.11)$$

для необратимого (в том числе и самопроизвольного) процесса:

$$\frac{\delta Q_{\text{нр}}}{T} < dS, \quad \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{нр}}}{T} < \Delta S_{12} = S_2 - S_1, \quad (6.12)$$

для произвольного процесса :

$$\frac{\delta Q}{T} \leq dS, \quad \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \leq \Delta S_{12}, \quad (6.13)$$

Индекс «нр» означает, что данная величина относится к неравновесным процессам. Заметим, что в формуле (6.12) T – это температура нагревателя, передающего теплоту $\delta Q_{\text{нр}}$.

Согласно определению энтропии (6.8) и соотношению (6.13), первое начало термодинамики может быть записано в виде:

для обратимых процессов (соотношение Гиббса)

$$TdS = dU + \delta A, \quad (6.14)$$

для необратимых процессов (для которых температура и давления относятся к внешней среде)

$$TdS > dU + \delta A_{\text{нр}}, \quad (6.15)$$

для произвольных процессов

$$TdS \geq dU + \delta A. \quad (6.16)$$

Соотношение (6.16) является основным при описании термодинамических процессов.

В табл. 6.1 представлены дифференциальные и интегральные формы записи первого и второго начал термодинамики для равновесных и неравновесных процессов.

Таблица. 6.1

Дифференциальные и интегральные формы записи I и II начал термодинамики для равновесных и неравновесных процессов

Процесс	I начало термодинамики	
	Дифференциальная форма	Интегральная форма
Равновесный	$\delta Q = dU + \delta A$	$\Delta Q = \Delta U + \Delta A$
Неравновесный	$\delta Q_{\text{нр}} = dU + \delta A_{\text{нр}}$	$\Delta Q_{\text{нр}} = \Delta U + \Delta A_{\text{нр}}$
II начало термодинамики		
Равновесный	$dS = \frac{\delta Q}{T}$	$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$
Неравновесный	$dS > \frac{\delta Q_{\text{нр}}}{T}$	$\Delta S > \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{нр}}}{T}$
Адиабатический равновесный	$\delta Q = 0$ $dS = 0$	$\Delta S = 0$
Адиабатический неравновесный	$\delta Q = 0$ $dS > 0$	$\Delta S > 0$
		конечные состояния различны

Объединенный закон I+II начал термодинамики		
Равновесный	$TdS = dU + \delta A$	$\int_1^2 TdS = \Delta U + \int_1^2 \delta A$
Неравновесный	$TdS > dU + \delta A_{\text{нр}}$	$\int_1^2 TdS > \Delta U + \int_1^2 \delta A_{\text{нр}}$

Энтропия и теплоемкость. С изменением энтропии dS связана дифференциальная характеристика процессов – теплоемкость $C = TdS/dT$. В частности, изохорическая

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V, \quad (6.17)$$

и изобарическая

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad (6.18)$$

теплоемкости.

Получив из экспериментов температурную зависимость теплоемкости $C(T)$, можно рассчитать абсолютное значение энтропии при любой температуре $S(T)$. Так как $dS = \frac{\delta Q}{T}$, то

$$S(T) = S(0) + \int_0^T \frac{\delta Q}{T} = \int_0^T \frac{C(T)}{T} dT, \quad (6.19)$$

где учтено, что $S(0) = 0$ (*третье начало термодинамики*).

Энтропия идеального газа. Пусть один моль идеального одноатомного газа занимает объем V при температуре T . Для равновесного состояния этого газа можно записать следующую систему уравнений:

Термодинамическая вероятность состояния	$\Gamma(E, V, N) = C(N) V^{N_A} E^{3N_A/2}$
Энергия равновесного состояния	$E = \frac{3}{2} N_A k_B T$
Энтропия	$S = k_B \ln \Gamma$

Решая систему, для молярной энтропии получаем:

$$S(T, V_m) = k_B \ln \Gamma(E, V_m, N_A) = S_0(N_A) + R \ln V_m + \frac{3}{2} R \ln T =$$

$$= S_0(N_A) + R \ln V_m + C_V \ln T,$$

где $V_m = V/\nu$ – молярный объем, S_0 – часть энтропии, не зависящая от V и T .

Для ν молей идеального газа, находящегося в состоянии равновесия в объеме V при температуре T , $S(T, V, \nu) = \nu S(T, V_m, \nu = 1)$, поэтому

$$S(T, V, \nu) = S_0(N) + \nu R \ln(V/\nu) + \nu C_V \ln T. \quad (6.20)$$

Из (6.20) получаем дифференциальное изменение энтропии в обратимом процессе в параметрах (T, V) :

$$dS = \nu R d(\ln V) + \nu C_V d(\ln T). \quad (6.21)$$

Соотношение (6.21) можно получить и на основании термодинамического определения энтропии $dS = \delta Q/T$ с учетом первого начала термодинамики ($\delta Q = \nu C_V dT + p dV$) и уравнения состояния ($p = \nu RT/V$):

$$dS = \frac{1}{T} \left[\nu C_V dT + \frac{\nu RT}{V} dV \right] = \nu C_V d(\ln T) + \nu R d(\ln V).$$

Для ν молей идеального газа при любом переходе из состояния (T_1, V_1) в состояние с параметрами (T, V) (см.(6.20)) *суммарное* (интегральное) *изменение энтропии* ΔS :

$$\Delta S = S(T, V) - S(T_1, V_1) = \nu R \ln \frac{V}{V_1} + \nu C_V \ln \frac{T}{T_1}. \quad (6.22)$$

Выражения (6.20), (6.21), (6.22) для энтропии записаны в параметрах (T, V) . Используя уравнение состояния $pV = \nu RT$ можно преобразовать эти соотношения, записав их в других переменных: в параметрах (p, V) –

$$S(p, V, \nu) = S_0 + \nu R \ln(V/\nu) + \nu C_V \ln \frac{pV}{\nu R} =$$

$$= S_0 + \nu(R + C_V) \ln(V/\nu) + \nu C_V \ln p - \nu C_V \ln R =$$

$$= S'_0 + \nu C_p \ln(V/\nu) + \nu C_V \ln p; \quad (6.23)$$

в параметрах (T, p) –

$$\begin{aligned} S(T, p, \nu) &= S_0 + \nu R \ln(RT / p) + \nu C_V \ln T = \\ &= S_0 + \nu(R + C_V) \ln T - \nu R \ln p + \nu R \ln R = \\ &= S_0'' + \nu C_p \ln T - \nu R \ln p. \end{aligned} \quad (6.24)$$

Аналогично можно преобразовать (6.21) и (6.22).

Если в качестве одного из параметров использовать концентрацию n , то, используя (6.24) и уравнение состояния $p = nk_B T$, получаем:

$$\begin{aligned} S(T, n, \nu) &= S_0'' + \nu C_p \ln T - \nu R \ln(nk_B T) = \\ &= S_0'' + \nu(C_p - R) \ln T - \nu R \ln n - \nu R \ln k_B = \\ &= S_0''' + \nu C_V \ln T - \nu R \ln n. \end{aligned}$$

При переходе системы из состояния (T_1, n_1) в состояние (T, n) изменение энтропии равно

$$\Delta S = \nu C_V \ln \frac{T}{T_1} - \nu R \ln \frac{n}{n_1}.$$

В частности для изотермического процесса:

$$\Delta S = -\nu R \ln \frac{n}{n_1}, \quad (6.25)$$

то есть в изотермическом процессе энтропия убывает ($\Delta S < 0$) с ростом концентрации ($n > n_1$).

Различные формы записи выражений для энтропии S идеального газа и ее изменений (dS и ΔS) представлены в табл. 6.2.

Таблица 6.2.

Формы записи S , dS и ΔS в зависимости от параметров (p, V, T)

(V, T)	$S(T, V, \nu) = S_0 + \nu R \ln V + \nu C_V \ln T,$ $dS(T, V, \nu) = \nu R d \ln V + \nu C_V d \ln T$
$(V_1, T_1) \rightarrow (V, T)$	$\Delta S = \nu R \ln \frac{V}{V_1} + \nu C_V \ln \frac{T}{T_1}$

$$\begin{aligned} (V, p) \quad S(p, V, \nu) &= S'_0 + \nu C_p \ln V + \nu C_V \ln p, \\ dS(T, V, \nu) &= \nu C_p d \ln V + \nu C_V d \ln p \end{aligned} \quad (6.26)$$

$$(V_1, p_1) \rightarrow (V, p) \quad \Delta S = \nu C_p \ln \frac{V}{V_1} + \nu C_V \ln \frac{p}{p_1} \quad (6.27)$$

$$\begin{aligned} (T, p) \quad S(T, p, \nu) &= S''_0 + \nu C_p \ln T - \nu R \ln p, \\ dS(T, p, \nu) &= \nu C_p d \ln T - \nu R d \ln p \end{aligned} \quad (6.28)$$

$$(T_1, p_1) \rightarrow (T, p) \quad \Delta S = \nu C_p \ln \frac{T}{T_1} - \nu R \ln \frac{p}{p_1} \quad (6.29)$$

$$(T, n) \quad S(T, n, \nu) = S'''_0 + \nu C_V \ln T - \nu R \ln n, \quad (6.30)$$

$$dS(T, n, \nu) = \nu C_V d \ln T - \nu R d \ln n, \quad (6.31)$$

$$(T_1, n_1) \rightarrow (T, n) \quad \Delta S(T, n, \nu) = \nu C_V \ln \frac{T}{T_1} - \nu R \ln \frac{n}{n_1} \quad (6.32)$$

Энтропия смешения. Теорема Гиббса для энтропии газовой смеси: энтропия смеси идеальных газов равна сумме энтропий каждого газа в отдельности, как если бы каждый газ один при данной температуре занимал весь объем.

6.2. Задачи с решениями

Задача 6.2.1. Покажите, что статистическое и термодинамическое определения энтропии тождественны.

Решение

Абсолютная температура T определяется как частная производная по энергии E от логарифма термодинамической вероятности $\Gamma(N, V, E)$, то есть при $N = \text{const}$ и $V = \text{const}$: $1/(k_B T) = (\partial \ln \Gamma / \partial E)_{V, N}$. Используя статистическое определение энтропии $S = k_B \ln \Gamma$, получаем:

$$\frac{1}{k_B T} = \left. \frac{\partial (S / k_B)}{\partial E} \right|_{V, N}$$

и

$$TdS = (\delta E)_{V, N}. \quad (6.33)$$

В (6.33) $(\partial E)_{V,N}$ – не что иное, как теплота δQ . Таким образом, из (6.33) получаем термодинамическое определение энтропии $TdS = \delta Q$.

Задача 6.2.2. Покажите, что из второго начала термодинамики следует равенство температур двух тел, находящихся в тепловом контакте друг с другом. Оба тела вместе составляют изолированную систему, а между телами нет обмена работой и частицами.

Решение

Пусть, например, от второго тела, имеющего температуру T_2 , к первому телу, имеющему температуру T_1 , передается элементарная теплота δQ . Тогда

$$dS_1 = \frac{\delta Q}{T_1} \text{ и } dS_2 = -\frac{\delta Q}{T_2}. \quad (6.34)$$

Учитывая, что $S = S_1 + S_2$, для вариации энтропии S полной системы имеем:

$$dS = dS_1 + dS_2. \quad (6.35)$$

Подставляя (6.34) в (6.35), получаем:

$$dS = \delta Q \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (6.36)$$

Согласно второму началу термодинамики изменение энтропии (6.36) при всех внутренних процессах изолированной системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия равно нулю. Таким образом, $T_1 = T_2$, что и требовалось доказать.

Задача 6.2.3. В теплоизолированном сосуде при атмосферном давлении смешиваются $m_1 = 200$ г холодной воды, имеющей температуру $T_1 = 10^\circ\text{C}$, и $m_2 = 100$ г горячей воды, имеющей температуру $T_2 = 90^\circ\text{C}$. Определите изменение энтропии. Считать, что теплоемкость воды $C_p = 75,5$ Дж/(моль·К) не зависит от температуры.

Решение

Так как сосуд теплоизолированный, то уравнение теплового баланса имеет вид:

$$\Delta Q_1 + \Delta Q_2 = 0, \quad (6.37)$$

где $\Delta Q_1 = \nu_1 C_p (T_0 - T_1)$ – теплота, получаемая холодной водой, а $\Delta Q_2 = \nu_2 C_p (T_2 - T_0)$ – теплота, отдаваемая горячей водой при смешивании.

Установившуюся температуру T_0 находим из уравнения (6.37) $\nu_1 C_p (T_0 - T_1) + \nu_2 C_p (T_0 - T_2) = 0$:

$$T_0 = \frac{\nu_1 T_1 + \nu_2 T_2}{\nu_1 + \nu_2} = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2} = \frac{0,2 \cdot 283 + 0,1 \cdot 363}{0,2 + 0,1} \approx 310 \text{ К}.$$

Изменение энтропии ΔS равно сумме изменений энтропии

$$\Delta S_1 = \nu_1 \int_{T_1}^{T_0} \frac{C_p}{T} dT \text{ холодной и } \Delta S_2 = \nu_2 \int_{T_2}^{T_0} \frac{C_p}{T} dT \text{ горячей воды:}$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= \nu_1 C_p \ln \frac{T_0}{T_1} + \nu_2 C_p \ln \frac{T_0}{T_2} = \frac{C_p}{M} \left(m_1 \ln \frac{T_0}{T_1} + m_2 \ln \frac{T_0}{T_2} \right) = \\ &= \frac{C_p}{M} \left[m_1 \ln \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{(m_1 + m_2) T_1} + m_2 \ln \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{(m_1 + m_2) T_2} \right] \approx 8,9 \text{ Дж/К} > 0. \end{aligned}$$

Ответ:

$$\Delta S = \frac{C_p}{M} \left[m_1 \ln \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{(m_1 + m_2) T_1} + m_2 \ln \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{(m_1 + m_2) T_2} \right] \approx 8,9 \text{ Дж/К}.$$

Задача 6.2.4. Результаты измерений изобарической теплоемкости аморфного бора* при атмосферном давлении представлены в табл. 6.3.

Таблица 6.3.

Значения изобарической теплоемкости аморфного бора при атмосферном давлении для различных температур

Температура, К	80	150	250	400	600	1000
C_p , Дж/(моль·К),	0,75	3,60	9,49	13,8	17,5	25,0
$\gamma = 10^2 \cdot C_p / T$	0,938	2,4	3,8	3,45	2,9	2,5

* По твердости соединения бора занимают второе место после алмаза, поэтому бор служит компонентом коррозионно-стойких и жаропрочных сплавов, в природе в свободном виде не встречается.

По этим данным постройте температурные зависимости теплоемкости $C_p(T)$ и $y(T) = C_p(T)/T$. С помощью численного интегрирования функций $y(T)$ найдите температурную зависимость молярной энтропии бора в рассматриваемом температурном интервале и определите изменение энтропии бора при нагревании от 100 К до 1000 К.

Решение

График зависимости $C_p(T)$, построенный по данным из таблицы, приведен на рис. 6.1.

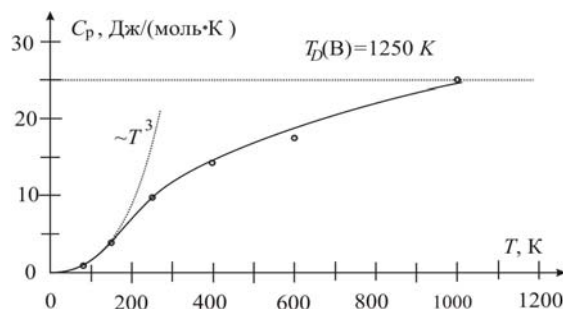


Рис. 6.1. Зависимость изобарической теплоемкости C_p аморфного бора от температуры

Значения $y_i = 10^2 C_p / T$ записаны в нижней строчке табл. 6.3.

На рис. 6.2 представлена зависимость $y_i = 10^2 C_p / T$ от T . Область температур от 100 К до 1000 К разбиваем на интервалы, например, $\Delta T_i = 50$ К. Определяем значение y_i , соответствующие серединам интервалов. Например, для затемненного на рис. 6.2 интервала средней температуре $T_5 = 325$ К соответствует значение $y_5 = 10^2 C_p(T_5)/T_5 = 3,66$ Дж/(моль · К²).

Пусть при $T_0 = 100$ К значение энтропии равно S_0 . Тогда значение энтропии при $T_1 = 150$ К будет отличаться от S_0 на величину, численно равную площади под кривой в интервале температур $\Delta T_1 = (150 - 100)$ К:

$$\begin{aligned} \Delta S(150) = S(150) - S_0 &= \int_{100 \text{ К}}^{150 \text{ К}} y(T) dT \approx y_1(T_1 = 125) \Delta T_1 = \\ &= 1,8 \cdot 10^{-2} \cdot 50 = 0,9 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}). \end{aligned}$$

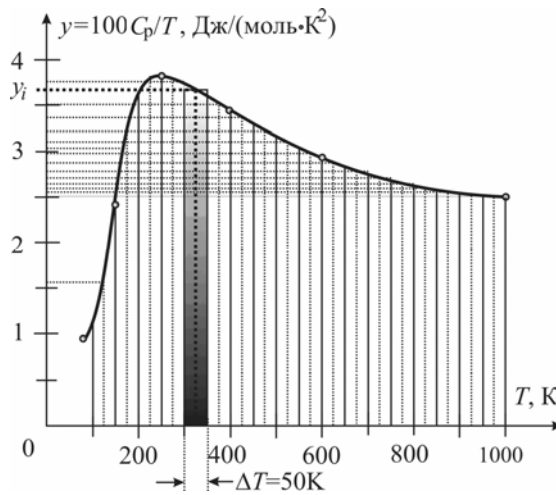


Рис. 6.2. Зависимость функции $y = 10^2 C_p / T$ для аморфного бора от температуры T . Разделение области температур от 100 К до 1000 К на небольшие интервалы ΔT проведено для графического интегрирования функции.

Суммируя последовательно площади прилегающих «прямоугольников», получаем зависимость $\Delta S(T)$ (рис. 6.3). Как видно из графика, при нагревании от 100 К до 1000 К молярная энтропия бора возрастает на 26,6 Дж/(моль·К).

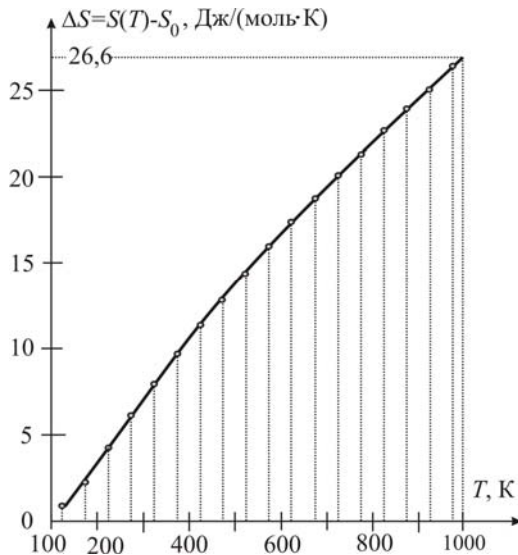


Рис. 6.3. Изменение энтропии $\Delta S = S(T) - S_0$ аморфного бора, рассчитанное графическим интегрированием функции C_p/T (рис. 6.2) в интервале температур от 100 К до 1000 К.

Замечание. Изменение энтропии (по порядку величин), можно оценить, считая, что значение теплоемкости равно ее среднему значению в рассматриваемом температурном интервале:

$$C_p \approx \frac{1}{2}(25 + 1) = 13 \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot \text{К}) = \text{const}.$$

$$\text{Тогда } \Delta S_{1-2} \approx \langle C_p \rangle \ln \frac{T_2}{T_1} = 13 \ln 10 = 29,9 \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Задача 6.2.5. Для некоторой термодинамической системы известна зависимость внутренней энергии от энтропии и объема:

$$U(S, V) = C_V V^{1-\gamma} \exp \left[\frac{S - S_0}{C_V} \right], \quad (6.38)$$

где $C_V = \text{const}$ – изохорическая теплоемкость, $\gamma = C_p / C_V = \text{const}$. Найдите термическое ($f(p, V, T) = 0$) и калорическое ($U = U(T, V)$) уравнения состояния системы.

Решение

Из $dU = TdS - pdV$ следует, что $T = (\partial U / \partial S)_V$. Дифференцируя (6.38), получаем:

$$T = \frac{U}{C_V} + \text{const}.$$

Вводя постоянную U_0 , находим калорическое уравнение состояния: $U(T) = C_V T + U_0$. Полагая $U(T = 0) = 0$, окончательно получаем:

$$U(T) = C_V T.$$

Аналогично находим $p = (\partial U / \partial V)_S$. Дифференцируя (6.38), получаем: $p = (\gamma - 1)U / V + \text{const}$. Используя для U калорическое уравнение состояния $U(T) = C_V T$, находим термическое уравнение состояния:

$$p = \frac{(\gamma - 1)C_V T}{V}.$$

$$\text{Ответ: } p = \frac{(\gamma - 1)C_V T}{V}, \quad U(T) = C_V T.$$

Задача 6.2.6. Определить изменение энтропии одного моля идеального газа при его расширении от объема V_1 до объема $V_2 = 2V_1$ по закону $V = aT^3$, где a – постоянная величина. Молекулы газа обладают $i = 5$ степенями свободы. Сравните изменение энтропии в данном процессе с изменениями в процессах изобарического, изотермического и обратимого адиабатического расширения.

Решение

Уравнение процесса $V = aT^3$ позволяет определить температуры газа в начальном и конечном состояниях:

$$T_1 = V_1^{1/3} / a \quad \text{и} \quad T_2 = V_2^{1/3} / a.$$

Зная два параметра T_1 и V_1 начального состояния и уравнение процесса $T = V^{1/3} / a$, используем (6.22) для получения зависимости энтропии от объема:

$$S(V, T) - S(V_1, T_1) = R \ln \frac{V}{V_1} + C_V \ln \frac{T}{T_1} = \left(R + \frac{C_V}{3} \right) \ln \frac{V}{V_1}.$$

Для искомого изменения энтропии находим (рис. 6.4):

$$\begin{aligned} \Delta S_{12} &= R \ln \frac{V_2}{V_1} + C_V \ln \frac{T_2}{T_1} = \left(R + \frac{C_V}{3} \right) \ln 2 = \\ &= R \left(1 + \frac{i}{6} \right) \ln 2 \approx 1,8R \ln 2 \approx 10,4 \text{ Дж / (моль} \cdot \text{К)}. \end{aligned}$$

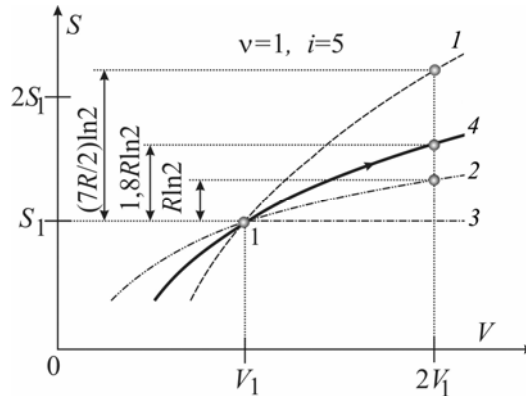


Рис. 6.4. Изменение энтропии одного моля идеального газа в процессе его расширения от объема V_1 до объема $V_2 = 2V_1$ при изобарическом (1), изотермическом (2), обратимом адиабатическом (3) процессах и по закону $V = aT^3$ (4).

На рис. 6.4 изображен график изменения энтропии $S(V)$ для заданного процесса $V = aT^3$. Для сравнения приведены графики изобарического, изотермического, изоэнтропического (с показателем адиабаты $\gamma = 1,4$) процессов. Изменение энтропии в изобарическом процессе находим по формуле (6.27): $\Delta S_p = C_p \ln(V_2/V_1) = R \ln 2 (i+2)/2 = 3,5R \ln 2$; в изотермическом процессе: $\Delta S_T = R \ln(V_2/V_1) = R \ln 2$; в изоэнтропическом $\Delta S_S = 0$.

$$\text{Ответ: } \Delta S_{12} = \left(R + \frac{C_V}{3} \right) \ln 2 = R \left(1 + \frac{i}{6} \right) \ln 2 \approx \\ \approx 10,4 \text{ Дж / (моль} \cdot \text{К)}.$$

Задача 6.2.7. Один моль идеального одноатомного газа равновесным (обратимым) процессом переводят из состояния 1 (p_1, V_1) в состояние 3 с объемом $V_2 > V_1$: первый раз - изобарически (процесс 1–3), а второй раз – сначала по изотерме 1–2, а затем по изохоре 2–3 (рис. 6.5). Определить изменение энтропии на всех этапах в обоих процессах. Изобразить эти процессы на диаграммах $S-T$, $S-V$ и $S-p$.

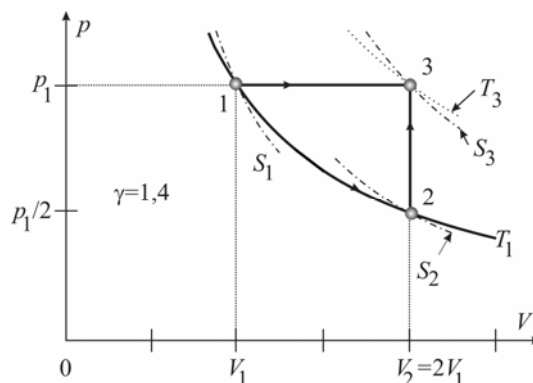


Рис. 6.5. Два равновесных процесса 1→3 и 1→2→3 (сплошные линии) перевода идеального газа из состояния 1 в состояние 3. Изотермы – пунктирные линии, адиабаты – штрихпунктирные линии.

Решение

Параметры состояний 1, 2, 3 можно определить, используя уравнения процессов и уравнение состояний идеального газа:

Для состояния 1 из уравнения состояния имеем $T_1 = p_1 V_1 / R$.

Для состояния 2 из уравнения процесса получаем:

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 \quad \text{и} \quad p_2 = p_1 V_1 / V_2.$$

Для состояния 3 из уравнения процесса $p_3 = p_1$, а из уравнения состояния $T_3 = p_1 V_2 / R$. Таким образом, имеем следующие параметры состояний:

$$\begin{aligned} \text{состояние 1} & \quad \{p_1, \quad V_1, \quad T_1 = p_1 V_1 / R\}, \\ \text{состояние 2} & \quad \{p_2 = p_1 V_1 / V_2, \quad V_2, \quad T_2 = T_1 = p_1 V_1 / R\}, \\ \text{состояние 3} & \quad \{p_1, \quad V_2, \quad T_3 = p_1 V_2 / R\}. \end{aligned}$$

1 способ. Зная параметры состояний, можно определить энтропию в каждом из них по формуле (6.20):

$$S_1 = S_0(N) + R \ln V_1 + C_V \ln(p_1 V_1 / R),$$

$$S_2 = S_0(N) + R \ln V_2 + C_V \ln(p_1 V_1 / R),$$

$$S_3 = S_0(N) + R \ln V_2 + C_V \ln(p_1 V_2 / R).$$

Изменение энтропии ΔS_{ik} на любом этапе $i \rightarrow k$ равно $\Delta S_{ik} = S_k - S_i$. Поэтому:

$$\Delta S_{12} = S_2 - S_1 = R \ln \frac{V_2}{V_1},$$

$$\Delta S_{23} = S_3 - S_2 = C_V \ln \frac{V_2}{V_1},$$

$$\Delta S_{13} = S_3 - S_1 = R \ln \frac{V_2}{V_1} + C_V \ln \frac{V_2}{V_1} = C_p \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Анализируя полученные выражения, убеждаемся в том, что энтропия является функцией состояния, то есть изменение энтропии не зависит от формы пути: $\Delta S_{13} = \Delta S_{12} + \Delta S_{23}$.

2 способ. Так как по условию задачи процесс обратимый, значение энтропии может быть указано в любой точке процесса, то есть уравнение процесса может быть записано в виде $S = S(V)$, или $S = S(p)$, или $S = S(T)$.

Общая форма уравнения процесса, в котором одним из параметров является энтропия, имеет вид:

$$S = S_{\text{старт}} + \Delta S,$$

где $S_{\text{старт}}$ – значение энтропии в одной из точек процесса, а изменение энтропии представляется как функция одного из параметров: $\Delta S = \Delta S(V)$, или $\Delta S = \Delta S(p)$, или $\Delta S = \Delta S(T)$.

Для изотермического участка $1 \rightarrow 2$ второго процесса в качестве начала отсчета энтропии возьмем значение энтропии в 1-й точке: $S_{\text{старт}} = S_1$. Поскольку $T = \text{const}$, то используем для ΔS (6.22) и (6.24), где V и p – объем и давление в произвольной точке процесса. Получаем уравнение процесса соответственно в параметрах (S, V) и (S, p) :

$$S_T(V) - S_1 = R \ln \frac{V}{V_1},$$

$$S_T(p) - S_1 = -R \ln \frac{p}{p_1}.$$

Для изохорического участка $2 \rightarrow 3$ второго процесса за начало отсчета энтропии выбираем энтропию в конечной точке предыдущего процесса $S_{\text{старт}} = S_2$. Используя (8.22) и (8.23) для ΔS при $V = \text{const}$ получаем:

$$S_V(p) - S_2 = C_V \ln \frac{p}{p_2},$$

$$S_V(T) - S_2 = C_V \ln \frac{T}{T_1}.$$

Для изобарического процесса $1 \rightarrow 3$ за начало выбираем энтропию в 1-й точке $S_{\text{старт}} = S_1$ и по формулам (6.23) и (6.24) получаем:

$$S_p(V) - S_1 = C_p \ln \frac{V}{V_1},$$

$$S_p(T) - S_1 = C_p \ln \frac{T}{T_1}.$$

Графики всех процессов в различных переменных (S, T) , (S, V) и (S, p) представлены на рис.6.6.

Отметим, в качестве вывода, что энтропия в равновесных процессах может как убывать, так и возрастать, в зависимости от направления процесса.

Ответ: см. рис.6.6.

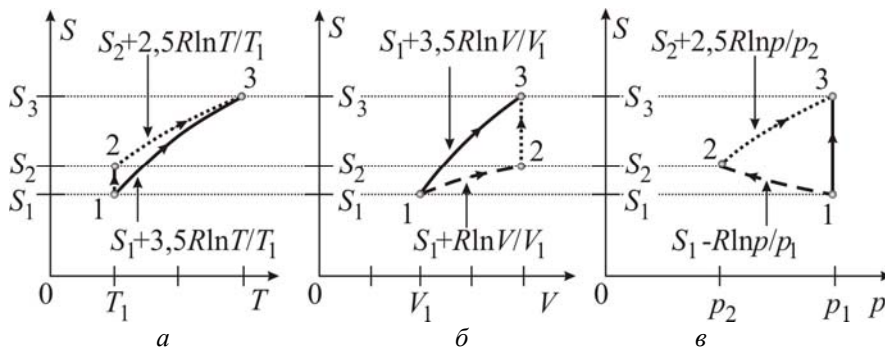


Рис. 6.6. Зависимость энтропии от температуры (а), объема (б) и давления (в) в процессах, изображенных на $p - V$ диаграмме рис. 6.5.

Задача 6.2.8. Недеформируемый, теплоизолированный от окружающей среды цилиндрический сосуд состоит из двух одинаковых секций объемом V_0

каждая. Секции отделены друг от друга невесомым поршнем-перегородкой, который может перемещаться без трения. Первая секция заполнена одним молем идеального газа, во второй секции — вакуум (рис. 6.7).

Рассмотреть два возможных процесса:

А) поршень получает возможность свободно перемещаться, и происходит *самопроизвольное расширение* газа — **процесс Гей-Люссака**.

В) проводится *квазистатическое* (обратимое) *расширение* газа. Какие условия необходимо создать для этого?

Определить изменения температуры и энтропии в обоих процессах.

Решение

Процесс А является *необратимым*, поэтому для описания такого процесса нельзя использовать равновесные термодинамические параметры, такие как p , V , T , S . Следовательно, для необрати-

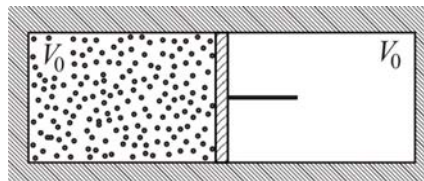


Рис.6.7. Невесомый поршень разделяет цилиндрический, теплоизолированный от окружающей среды сосуд на две одинаковые по объему секции, в одной из которых находится один моль идеального газа, а в другой — вакуум.

мых процессов *нельзя записать уравнение процесса*. На рис.6.8 неравновесный процесс на p – V диаграмме условно показан волнистой линией. Точка 2 соответствует состоянию, в которое приходит система после установления равновесия. Поэтому и начальное 1, и конечное 2 состояния можно считать равновесными.

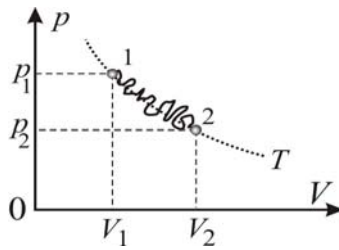


Рис. 6.8. Процесс самопроизвольного расширения идеального газа в вакуум от объема V_1 до объема V_2 (волнистая линия). Изотерма – пунктирная линия.

Несмотря на то, что уравнение процесса записать нельзя, можно определить энергетические составляющие процесса. По условию задачи система теплоизолирована, следовательно, $\Delta Q_A = 0$. Так как по условию задачи объемы неизменны, а поршень невесом и может свободно передвигаться без трения, то газ расширяется без противодействия не совершая работы: $\Delta A_A = 0$. Согласно первому началу термодинамики:

$$\Delta U_A = \Delta Q_A - \Delta A_A = 0. \quad (6.39)$$

Для идеального газа $\Delta U_A = C_V \Delta T$ из соотношения (6.39) следует

$$T_1 = T_2. \quad (6.40)$$

Для вычисления изменения энтропии воспользуемся формулой (6.22.), поскольку известны объем и температура в начальном и конечном состояниях:

$$\Delta S_A = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln 2 > 0.$$

Процесс В соответствует обратимому адиабатическому процессу 1–3. На рис. 6.9 а,б представлены p – V и T – S диаграммы процессов А и В (штриховыми и штрихпунктирными линиями изображены изотермы и изохоры (обратимые, равновесные)).

Для обратимого процесса справедливы уравнения (6.22) и (6.8). Поскольку процесс адиабатический ($\delta Q_B = 0$) и обратимый, то из определения $dS_B = \delta Q_B / T$ (6.8) следует, что процесс В изэнтропический $dS = 0$, и $S = \text{const}$ в течение всего процесса.

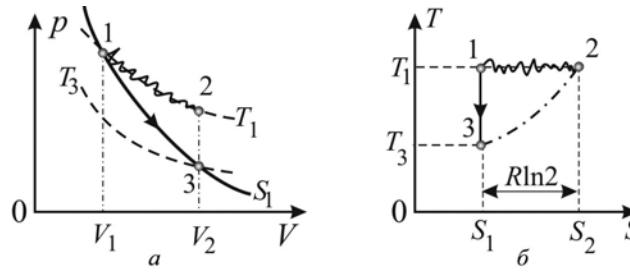


Рис. 6.9. Процессы расширения идеального газа в пустоту от объема V_1 до объема V_2 на p - V и T - S диаграммах: обратимый адиабатический процесс $1 \rightarrow 3$ (сплошная линия) и необратимый адиабатический $1 \rightarrow 2$ (волнистая линия).

Из уравнения (6.22) имеем $\ln(T_3/T_1) = -(R/C_V) \ln 2$, поэтому температура в конце процесса B :

$$T_3 = T_1 2^{-R/C_V}.$$

Поскольку для идеального одноатомного газа $C_V = 3R/2$, окончательно получаем:

$$T_3 = T_1 2^{-2/3} \approx 0,63 T_1 \text{ и } \Delta T_{31} = \Delta T_B = T_3 - T_1 \approx -0,37 T_1 < 0.$$

Следовательно, $\Delta U_B < 0$.

Таким образом, полученные результаты находятся в соответствии со вторым началом термодинамики: *энтропия изолированных систем не убывает* ($\Delta S \geq 0$).

Замечание. На примере данной задачи еще раз убеждаемся в том, что нельзя отождествлять dS и $\delta Q/T$. Они равны только в случае обратимых процессов.

Ответ: (A) $\Delta T_A = 0$, $\Delta S_A = R \ln 2$, (B) $\Delta T_B = T_1 (2^{-2/3} - 1) < 0$, $\Delta S_B = 0$.

Задача 6.2.9. Недеформируемый цилиндрический сосуд состоит из двух одинаковых секций объемом V_0 каждая. Секции отделены друг от друга невесомым поршнем, который может перемещаться без трения. Первая секция заполнена одним молем идеального газа (термодинамическая система A), во второй секции - вакуум. Сосуд помещен в термостат (термодинамическая система A_T) с температурой T_0 , температура и объем которого не изменяются при обмене теплотой с выделенной системой (рис. 6.10).

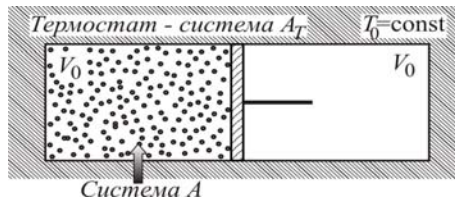


Рис.6.10. Невесомый поршень разделяет цилиндрический сосуд, находящийся в контакте с термостатом при температуре T_0 , на две одинаковые по объему секции, в одной из которых - один моль идеального газа, в другой – вакуум.

Рассмотреть два возможных процесса:

- (I) *квазистатическое* (обратимое) *расширение* газа;
- (II) поршень свободно перемещается, и происходит самопроизвольное расширение газа.

Как изменяется энтропия систем A и A_T в обоих процессах?

Решение

Процесс I для системы A является обратимым изотермическим ($T = \text{const}$) процессом. Для идеального газа это означает, что $dU = 0$.

Изменение энтропии в процессе можно найти, используя известные параметры начального и конечного состояний (6.22):

$$\Delta S_I = \nu R \ln(2V_0 / V_0) = R \ln 2.$$

Для обратимого процесса $\delta Q = TdS$, поэтому:

$$\Delta Q_I = T_0 \Delta S_I = RT_0 \ln 2.$$

Газ совершает работу против сил давления, прилагаемых к поршню извне для поддержания обратимости процесса:

$$\Delta A_I = \Delta Q_I = RT_0 \ln 2.$$

Система A получает теплоту ΔQ_I из окружающей среды (из термостата):

$$\Delta Q_T = -\Delta Q_I.$$

Так как можно считать, что при теплообмене объем термостата не изменяется, то $\delta A_T = 0$, и, согласно первому началу термодинамики, для термостата:

$$\delta Q_T = dU_T.$$

Количество теплоты, передаваемое термостатом, не зависит от вида процесса (обратимый или необратимый), так как связано только с изменением внутренней энергии термостата.

Изменение энтропии термостата

$$\Delta S_T = \Delta Q_T / T_0 = -\Delta Q_I / T_0 = -\Delta S_I.$$

Изменение энтропии системы $A^* = A + A_T$:

$$\Delta S_I + \Delta S_T = 0.$$

Процесс II для системы A происходит без совершения работы, так как внешнее давление равно нулю ($\Delta A_{II} = 0$). Тогда, согласно первому началу термодинамики: $\Delta Q_{II} = \Delta U_{II}$. Поскольку в начальном и конечном равновесных состояниях $T_1 = T_2 = T_0$, то $\Delta U_{II} = 0$, и следовательно

$$\Delta Q_{II} = 0.$$

Однако, поскольку процесс неравновесный, то $\Delta S_{II} \neq \Delta Q_{II} / T_0$. Как и в процессе I, ΔS_{II} определяется также по параметрам и начального и конечного состояний:

$$\Delta S_{II} = \nu R \ln(2V_0 / V_0) = R \ln 2.$$

Изменение энтропии термостата равно

$$\Delta S_T = \Delta Q_T / T_0 = 0,$$

так как

$$\Delta Q_T = -\Delta Q_{II} = 0.$$

Изменение энтропии системы $A^* = A + A_T$:

$$\Delta S_{II} + \Delta S_T = R \ln 2 > 0.$$

Ответ: процесс I: $\Delta S = -\Delta S_T = R \ln 2$, процесс II: $\Delta S = R \ln 2$, $\Delta S_T = 0$.

Задача 6.2.10. Один моль идеального одноатомного газа находится в объеме V_1 цилиндрического сосуда, описанного в предыдущей задаче 6.2.9. В исходном состоянии (1) теплоизоляция сосуда отсутствует, сосуд находится в термостате с температурой $T_1 = \text{const}$. Газ изотермически расширяется (1–2) от начального объема V_1 до объема $V_2 = 2V_1$. Затем сосуд теплоизолируется и про-

водится равновесное сжатие газа (2–3) до первоначального объема V_1 . После этого теплоизоляция снимается, и сосуд вновь обретает тепловой контакт с термостатом с температурой T_1 (процесс 3–1). Система возвращается в исходное состояние. Определить изменение энтропии ΔS_{ik} и температуры ΔT_{ik} , а также составляющие энергетического баланса (ΔU_{ik} , ΔA_{ik} , ΔQ_{ik}) и приведенную тепло-

ту $\int_i^k \frac{\delta Q}{T}$ на каждом из участков циклического процесса и за весь цикл.

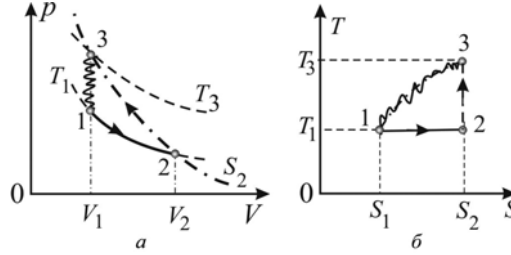


Рис. 6.11. Циклический процесс идеального газа, описанный в условии задачи 6.2.10, на p - V и T - S диаграммах.

Решение

Циклический процесс и вспомогательные изотермы (штриховые линии) изображены на рис. 6.11. Используя для определения температуры T_3 уравнение изэнтропического процесса 2–3 $T_2 V_2^{\gamma-1} = T_3 V_3^{\gamma-1}$, где $\gamma - 1 = C_p / C_V - 1 = R / C_V = 2/3$, $C_V = 3R/2$, а $T_2 = T_1$ и $V_3 = V_1$, для ΔT_{ik} получаем:

$$\Delta T_{12} = T_2 - T_1 = 0,$$

$$\Delta T_{23} = T_3 - T_2 = T_1 \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} - T_1 = T_1 (2^{2/3} - 1) > 0,$$

$$\Delta T_{31} = T_1 - T_3 = T_2 - T_3 = -\Delta T_{23} = -T_1 (2^{2/3} - 1) < 0.$$

Как и следовало ожидать, за цикл $\sum \Delta T_{ik} = 0$.

Для вычисления ΔS_{ik} используем (6.22):

$$\Delta S_{12} = R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln 2 > 0,$$

$$\Delta S_{23} = S_3 - S_2 = 0 ,$$

$\Delta S_{31} = S_1 - S_3 = S_1 - S_2 = -\Delta S_{12} = -R \ln 2 < 0$ – энтропия уменьшается при необратимом процессе 3–1.

Если использовать также результаты решения задач **6.2.8** и **6.2.9**, то можно сделать вывод: *в открытых* неизолированных системах энтропия может возрастать и может уменьшаться (*как в обратимых, так и в необратимых процессах*) в зависимости от направления процесса, Поскольку энтропия является функцией состояния, то для циклического процесса всегда

$$\sum \Delta S_{ik} = 0 .$$

Изменение внутренней энергии на всех участках цикла соответствует изменению температуры, так как для идеального газа $\Delta U_{ik} = C_V \Delta T_{ik}$.

Для работы имеем:

$$\Delta A_{12} = RT_1 \ln V_2 / V_1 = RT_1 \ln 2 ,$$

$$\Delta A_{23} = -\Delta U_{23} = -C_V (T_3 - T_2) = -C_V T_1 (2^{2/3} - 1) < 0 ,$$

$$\Delta A_{31} = 0 \text{ (нет изменения объема).}$$

Полная работа за цикл

$$\sum \Delta A_{ik} = RT_1 \left[\ln 2 - \frac{3}{2} 2^{2/3} + \frac{3}{2} \right] \approx -3,19 RT_1 < 0 .$$

Для теплоты получаем:

$$\Delta Q_{12} = \Delta A_{12} = RT_1 \ln 2 > 0 ,$$

$$\Delta Q_{23} = 0 ,$$

$$\Delta Q_{31} = \Delta U_{31} = -\frac{3}{2} RT_1 (2^{2/3} - 1) < 0 ,$$

а за цикл

$$\sum \Delta Q_{ik} = RT_1 \left[\ln 2 - \frac{3}{2} 2^{2/3} + \frac{3}{2} \right] = \sum \Delta A_{ik} .$$

Приведенная теплота на обратимых участках процесса равна изменению энтропии:

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 dS = \Delta S_{12} = R \ln 2 > 0 ,$$

$$\int_2^3 \frac{\delta Q}{T} = \int_2^3 dS = 0.$$

На необратимом участке 3–1 точный расчет приведенной теплоты невозможен. Для оценки воспользуемся неравенством Клаузиуса для необратимых процессов:

$$\int_3^1 \frac{\delta Q}{T} < \Delta S_{31} = -R \ln 2.$$

Таким образом, за весь цикл:

$$\sum_i^k \int \frac{\delta Q_{ik}}{T} \equiv \oint \frac{\delta Q}{T} < 0.$$

Ответ: $\Delta S_{12} = R \ln 2 > 0$, $\Delta S_{23} = 0$, $\Delta S_{31} = -R \ln 2 < 0$,

$\Delta T_{12} = 0$, $\Delta T_{23} = T_1 (2^{2/3} - 1) > 0$, $\Delta T_{31} = -T_1 (2^{2/3} - 1) < 0$,

$\Delta A_{12} = RT_1 \ln 2$, $\Delta A_{23} = -C_V T_1 (2^{2/3} - 1) < 0$, $\Delta A_{31} = 0$,

$\Delta Q_{12} = RT_1 \ln 2 > 0$, $\Delta Q_{23} = 0$, $\Delta Q_{31} = -\frac{3}{2} RT_1 (2^{2/3} - 1) < 0$,

$$\sum \Delta S_{ik} = 0, \quad \sum \Delta T_{ik} = 0,$$

$$\sum \Delta A_{ik} = RT_1 \left[\ln 2 - \frac{3}{2} 2^{2/3} + \frac{3}{2} \right] \approx -3,19 RT_1 < 0,$$

$$\sum \Delta Q_{ik} = RT_1 \left[\ln 2 - \frac{3}{2} 2^{2/3} + \frac{3}{2} \right] = \sum \Delta A_{ik},$$

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 dS = \Delta S_{12} = R \ln 2 > 0, \quad \int_2^3 \frac{\delta Q}{T} = \int_2^3 dS = 0,$$

$$\sum_i^k \int \frac{\delta Q_{ik}}{T} \equiv \oint \frac{\delta Q}{T} < 0.$$

Задача 6.2.11. Теплоизолированные сосуды заполнены разными газами в количестве соответственно ν_1 и ν_2 молей при одинаковых температурах и давлениях. Сосуды соединены друг с другом тонкой трубкой с краном (рис.6.12). Кран открывают, и газы перемешиваются. Определить изменение энтропии системы. Газы считать идеальными.

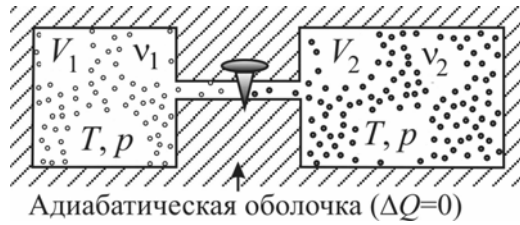


Рис.6.12. Теплоизолированные сосуды, имеющие объемы V_1 и V_2 , соединены друг с другом тонкой трубкой с краном и заполнены разными газами.

Решение

В силу тепловой изоляции $\Delta Q = 0$. Перемешивание идеальных газов, как и в случае процесса Гей-Люссака (см. задачу 8.2.8), происходит без совершения работы $\Delta A = 0$. В соответствии с первым началом термодинамики полная внутренняя энергия газов не изменяется $\Delta(U_1 + U_2) = 0$. Поэтому, так как до перемешивания температуры были одинаковы, то и после смешивания температура останется прежней.

Поскольку температура не изменяется, то для вычисления изменения энтропии удобно использовать формулу (6.22):

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = v_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + v_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} > 0. \quad (6.41)$$

Как и следовало ожидать, в соответствии со вторым началом термодинамики для необратимых процессов, при смешивании газов *энтропия* системы *возрастает*, так как возрастает степень неупорядоченности системы.

В связи с тем, что до смешивания давление и температура в обоих сосудах были одинаковы, то из уравнений состояния $pV_1 = v_1 RT$ и $pV_2 = v_2 RT$ для обоих газов до перемешивания следует: $V_1/V_2 = v_1/v_2$. В этом случае выражения под логарифмами в (6.41) можно преобразовать

$$\frac{V_1 + V_2}{V_1} = \frac{V_1(1 + v_2/v_1)}{V_1} = \frac{v_1 + v_2}{v_1} = \frac{1}{x_1}$$

и

$$\frac{V_1 + V_2}{V_2} = \frac{v_1 + v_2}{v_2} = \frac{1}{x_2},$$

где

$$x_1 = \frac{v_1}{v_1 + v_2} \quad \text{и} \quad x_2 = \frac{v_2}{v_1 + v_2} \quad (6.42)$$

молярные доли компонентов в смеси. Очевидно, что

$$\sum_i x_i = 1. \quad (6.43)$$

Изменение энтропии, выраженное через молярные доли компонент, называется *энтропией смешения*.

$$\Delta S = -R(v_1 \ln x_1 + v_2 \ln x_2) > 0. \quad (6.44)$$

Ответ:

$$\Delta S = v_1 R \ln \frac{v_1 + v_2}{v_1} + v_2 R \ln \frac{v_1 + v_2}{v_2} = -R(v_1 \ln x_1 + v_2 \ln x_2) > 0.$$

Задача 6.2.12. Две равные массы m_0 одного и того же газа смешиваются. В первом случае до смешивания газы имели одинаковую температуру T_0 , но разные давления: $p_2 = 2p_1$. Во втором случае до смешивания газы имели одинаковые давления p_0 , но разные температуры: $T_2 = 2T_1$. В каком случае изменение энтропии больше? Теплообмен с окружающей средой не происходит.

Решение

Для вычисления изменения энтропии используем для каждого из газов соотношение: $\Delta S = \frac{m_0}{M} [C_p \ln(T'/T) - R \ln(p'/p)]$, где T' и p' – установившиеся температура и давление, а T и p – их начальные значения.

В первом случае из уравнений состояния находим установившееся давление смеси:

$$\left. \begin{aligned} p_1 V_1 &= \frac{m_0}{M} R T_0 \\ p_2 V_2 &= \frac{m_0}{M} R T_0 \\ p'(V_1 + V_2) &= \frac{2m_0}{M} R T_0 \end{aligned} \right\} \Rightarrow p' = \frac{2p_1 p_2}{p_1 + p_2}.$$

Изменение энтропии смеси:

$$\begin{aligned}\Delta S_T = \Delta S_1 + \Delta S_2 &= -\frac{m_0}{M} R \left[\ln \frac{2p_2}{p_1 + p_2} + \ln \frac{2p_1}{p_1 + p_2} \right] = \\ &= \frac{m_0}{M} R \ln \frac{(p_1 + p_2)^2}{4p_1 p_2} > 0.\end{aligned}$$

Во втором случае установившаяся температура смеси находится из условия отсутствия теплообмена с окружающими телами. Газ при этом работы не совершает, и следовательно, внутренняя энергия системы не изменяется: $2(m_0/M)C_V T' = (m_0/M)C_V (T_1 + T_2)$. Отсюда $T' = (T_1 + T_2)/2$.

Изменение энтропии во втором случае

$$\begin{aligned}\Delta S_p = \Delta S_1 + \Delta S_2 &= \frac{m_0}{M} C_p \left[\ln \frac{T'}{T_1} + \ln \frac{T'}{T_2} \right] = \\ &= \frac{m_0}{M} C_p \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} > 0.\end{aligned}$$

Учитывая соотношение параметров газов до перемешивания ($p_2 = 2p_1$ и $T_2 = 2T_1$), получаем:

$$\Delta S_p / \Delta S_T = C_p / R > 1.$$

Ответ: $\Delta S_p / \Delta S_T = C_p / R > 1$.

6.3. Задачи для самостоятельного решения

Задача 6.3.1. Один моль идеального одноатомного газа находится в сосуде при температуре T_0 . Газ изохорически нагревают на ΔT . Во сколько раз изменится термодинамическая вероятность состояния? Чему равно изменение энтропии? Убедитесь, что при вычислении изменения энтропии использование статистического и термодинамического определений энтропии приводит к одинаковым результатам.

Ответ: $\Gamma_2 / \Gamma_1 = (1 + \Delta T / T_0)^{3N_A/2}$,

$$\Delta S = k_B \ln(\Gamma_2 / \Gamma_1) = (3/2) R \ln(1 + \Delta T / T_0).$$

Задача 6.3.2. Один моль идеального одноатомного газа изотермически расширяется от объема V_1 до V_2 . Определить во сколь-

ко раз изменится термодинамическая вероятность состояния Γ_2 / Γ_1 и чему равно изменение энтропии ΔS . Убедитесь, что при вычислении изменения энтропии использование статистического и термодинамического определений энтропии приводит к одинаковым результатам.

Ответ: $\Gamma_2 / \Gamma_1 = (V_2 / V_1)^{N_A}$, $\Delta S = k_B \ln(\Gamma_2 / \Gamma_1) = R \ln(V_2 / V_1)$.

Задача 6.3.3. Какое количество теплоты следует сообщить макроскопической системе в изотермическом процессе при температуре T_0 , чтобы увеличить термодинамическую вероятность состояния в α раз?

Ответ: $\Delta Q = T_0 \Delta S = k_B T_0 \ln(\Gamma_2 / \Gamma_1) = k_B T_0 \ln \alpha$.

Задача 6.3.4. В объем $V = 0,7$ л, в котором при атмосферном давлении и температуре $T = 298$ К находится кислород, помещены два одинаковых графитовых стержня по $m = 4$ г каждый. Энтропия всей системы составляет $S_0 = 9,65$ Дж/К. Молярная энтропия кислорода $S_{O_2} = 205,1$ Дж/(моль · К). Определите термодинамическую вероятность Γ_C состояния каждого графитового стержня и молярную энтропию S_C графита.

Ответ: $\Gamma_C = \exp \left[\frac{S_0 - \nu S_{O_2}}{2k_B} \right] = \exp(1,39 \cdot 10^{23}) \approx 10^{6 \cdot 10^{22}}$,

$$S_C = \frac{1}{2} (S_0 - \nu S_{O_2}) \cdot \frac{M_C}{m} \approx 5,8 \text{ Дж/(моль · К)},$$

где $\nu = pV / (RT) \approx 0,028$.

Задача 6.3.5. Энтропия неона при стандартной температуре $T_1 = 298,15$ К равна $146,22$ Дж/(моль · К). Определите энтропию газа при $T_2 = 596,3$ К, если объем остается неизменным.

Ответ: $S(T_2) = S(T_1) + C_V \ln(T_2 / T_1) =$
 $= 146,22 + 1,5R \ln 2 \approx 155 \text{ Дж / (моль · К)}.$

Задача 6.3.6. Во сколько раз следует изменить объем $m = 280$ г азота в изотермическом процессе, чтобы его энтропия возросла на $\Delta S = 28$ Дж/К? Газ считать идеальным.

Ответ: $\frac{V_2}{V_1} = \exp\left[\frac{M\Delta S}{mR}\right] \approx e^{0,34} \approx 1,4.$

Задача 6.3.7. Как изменится энтропия идеального газа при одновременном уменьшении объема в n раз и увеличении давления во столько же раз?

Ответ: $\Delta S = -C_p \ln n + C_V \ln n = -R \ln n < 0.$

Задача 6.3.8. В политропическом процессе температура ν молей идеального газа увеличивается в α раз. Показатель политропы n , адиабаты γ . Чему равно изменение энтропии?

Ответ: $\Delta S = \frac{n-\gamma}{(n-1)(\gamma-1)} R \ln \alpha.$

Задача 6.3.9. При увеличении объема одного моля идеального газа его давление изменяется по закону $p = p_0 - \alpha V$, где p_0 и α – положительные постоянные. Объем газа в исходном состоянии V_1 . Показатель адиабаты γ . При каком значении объема V_m энтропия достигает максимального значения? Получите зависимость $\Delta S(V)$.

Ответ: $V_m = \frac{\gamma p_0}{\alpha(\gamma+1)}, \Delta S = \frac{R}{\gamma-1} \left[\gamma \ln \frac{V}{V_1} + \ln \frac{p_0 - \alpha V}{p_0 - \alpha V_1} \right].$

Задача 6.3.10. В исходном состоянии один моль идеального газа занимает объем V_0 при температуре T_0 . Газ совершает процесс, в котором его энтропия изменяется по закону $\Delta S(T) = R[a(T - T_0) + b \ln T / T_0]$, где a и b – положительные константы, R – универсальная газовая постоянная. Найдите зависимость $V(T)$ объема газа от его температуры в этом процессе. Показатель адиабаты газа γ .

Ответ: $V = V_0 (T/T_0)^{b-1/(\gamma-1)} e^{a(T-T_0)}.$

Задача 6.3.11. Идеальный газ в исходном состоянии при температуре T_1 , имевший энтропию S_1 , переходит в состояние с энтропией $S_2 > S_1$ при (1) изотермическом, (2) изобарическом и (3) изохорическом обратимых процессах. Изобразите на S – T диаграмме зависимость энтропии от температуры в этих процессах.

Ответ: при $p = \text{const}$ $S_p(p, T) - S_1 = \nu C_p \ln T / T_1$, при $V = \text{const}$ $S_V(V, T) - S_1 = \nu C_V \ln T / T_1$.

На рис. 6.13 представлены рассматриваемые в задаче процессы в (p, V) и (S, T) координатах.

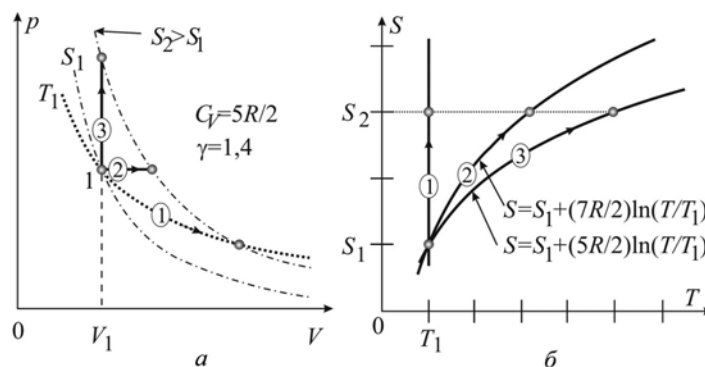


Рис. 6.13. Рассматриваемые в задаче процессы в (p, V) и (S, T) координатах для $C_V = 5R/2$, $\gamma = 1,4$.

Задача 6.3.12. Идеальный газ находившийся в исходном состоянии с энтропией S_1 при температуре T_1 , переходит в состояние с температурой $T_2 > T_1$ при 1) изобарическом, 2) изохорическом и 3) изоэнтропическом обратимых процессах. Изобразите процессы на $(p-V)$ диаграмме и определите графически, в каком процессе ΔS больше. Сравните графики $S(T)$ указанных процессов при $C_V = 5R/2$.

Ответ: см. рис. 6.14.

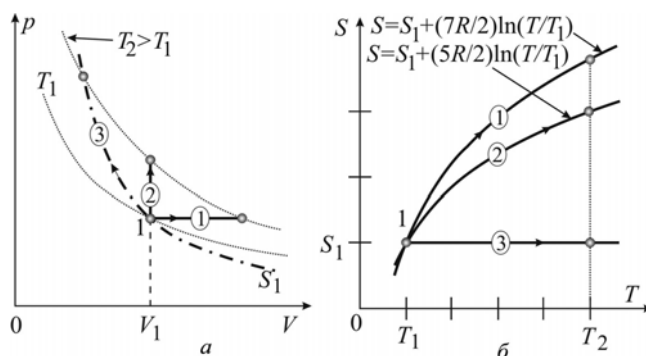


Рис. 6.14. Графики процессов, рассматриваемых в задаче 6.3.12 в (p, V) и (S, T) координатах.

Задача 6.3.13. На некотором участке процесса энтропия одного моля идеального газа изменяется по закону $S = S_0 + \alpha/T$. Какое количество теплоты получает газ и какую работу он совершает при изменении его температуры от T_1 до T_2 ? Молярная теплоемкость C_V известна.

Ответ: $\Delta Q = \alpha \ln(T_1/T_2)$, $\Delta A = C_V(T_1 - T_2) + \alpha \ln(T_1/T_2)$.

Задача 6.3.14. При низких температурах решеточная теплоемкость твердых тел изменяется по закону Дебая: $C = \alpha T^3$. Какова зависимость энтропии от температуры в этой области температур?

Ответ: $S = \alpha T^3/3$.

Задача 6.3.15. Удельная теплоемкость металла в области температур от T_1 до $T_2 = 2T_1$ изменяется линейно от значения \bar{C} до значения $\bar{C} + \Delta\bar{C}$. Определите величину изменения энтропии металлического образца, имеющего массу m .

Ответ: $\Delta S = m[(\bar{C} - \Delta\bar{C}) \ln 2 + \Delta\bar{C}]$.

Задача 6.3.16. Теплоемкость вещества в некотором политропическом процессе равна C . Найдите зависимость температуры от энтропии в этом процессе, если при температуре T_1 энтропия равна S_1 .

Ответ: $T = T_1 \exp[(S - S_1)/C]$.

Задача 6.3.17. Два одинаковых теплоизолированных сосуда содержат по одному молю идеального газа. Температура газа в первом сосуде T_1 , во втором T_2 . Между сосудами устанавливается тепловой контакт (без изменения объемов). Покажите, что энтропия системы возрастает.

Ответ: $\Delta S = C_V \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_2T_1} > 0$.

Задача 6.3.18. Недеформируемый и теплоизолированный цилиндрический сосуд разделен невесомым, способным перемещаться без трения поршнем на две равные секции. Первая секция заполнена одним молем идеального газа при температуре T_0 , во вто-

рой секции вакуум (рис.6.15). Поршень получает возможность свободно перемещаться, и происходит самопроизвольное расширение газа. После этого поршень медленно перемещают в исходное положение. Определить изменения внутренней энергии и энтропии. Молярная теплоемкость C_V задана.

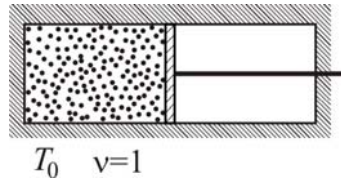


Рис. 6.15. Недеформируемый и теплоизолированный от окружающей среды цилиндрический сосуд с невесомым стержнем.

Ответ: $\Delta S = R \ln 2$, $\Delta U = C_V T_0 (1 - 2^{-R/C_V})$.

Задача 6.3.19. Два сосуда объемами V_0 и nV_0 соединены трубкой с краном и теплоизолированы от окружающей среды (рис.6.16). В меньшем сосуде находится гелий под давлением p_1 , в большем – азот под давлением p_2 . Температуры газов одинаковы и равны T_0 . Найти изменение энтропии системы после открытия крана. Газы считать идеальными.



Рис. 6.16. Теплоизолированные сосуды объемом V_0 и nV_0 соединены друг другом тонкой трубкой с краном и заполнены различными газами.

Ответ: $\Delta S = [p_1 \ln(n+1) + p_2 \ln(1+1/n)] V_0 / T_0$.

Задача 6.3.20. Покажите, что из второго начала термодинамики следует равенство давлений в двух системах, составляющих вместе изолированную систему, если тепловое равновесие уже ус-

становилось ($T_1 = T_2 = T$) и обмена частицами между системами не происходит. Объем изолированной системы $V_1 + V_2 = V = \text{const.}$

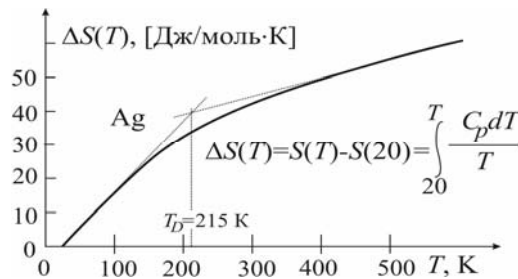
Задача 6.3.21. Экспериментально полученные для серебра значения теплоемкости C_p при атмосферном давлении и разных температурах приведены в таблице 6.4. Постройте график зависимости $S(T)$ серебра.

Таблица 6.4

Значения изобарической теплоемкости C_p серебра при давлении 760 мм рт. ст. для различных температурах

Температура К	20	40	80	150	250	400	600	1000
$\frac{C_p, \text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	1,72	8,39	17,89	22,97	25,06	25,9	27,1	29,8

Ответ: См. рис.6.17.

Рис. 6.17. Изменение энтропии $\Delta S(T)$.

Задача 6.3.22. Идеальный газ участвует в обратимом циклическом процессе $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 1$ (рис.6.18).

- 1). На каких участках процесса газ *a*) отдает и б) получает тепло?
- 2). На каких участках газ *a*) нагревается и б) охлаждается?
- 3). Сравните по величине $|\Delta Q_{12}|$ и $|\Delta Q_{23}|$, $|\Delta S_{12}|$ и $|\Delta S_{23}|$.

Ответ: см. рис. 6.18.

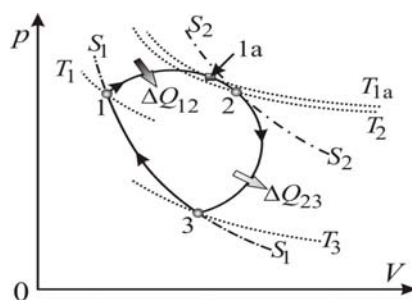


Рис. 6.18. Обратимый циклический процесс $1 \rightarrow 1a \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 1$ идеального газа (сплошные линии); изотермы – пунктирные линии, изэнтропические процессы – штрихпунктирные линии.

Литература

1. Матвеев А.Н. Молекулярная физика. М: Высшая школа, 1981, §§19,22.
2. Кикоин А.К., Кикоин И.К. Молекулярная физика. 3-е изд. СПб: Лань, 2007, §§40-44.
3. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Т.П. Термодинамика и молекулярная физика. М: Наука. 1990, §§27,28,40,41.
4. Миронова Г.А., Михеева Л.Ф., Попов В.В. Разработка семинаров по молекулярной физике. М: Изд-во Московского университета, 1988, с.110-122.
5. Миронова Г.А., Брандт Н.Н., Салецкий А.М. Молекулярная физика и термодинамика в вопросах и задачах. М: Физический факультет МГУ, 2010, гл.3.
6. Касандрова О.Н., Матвеев А.Н., Попов В.В. Пособие по решению задач молекулярной физики. М: Изд-во Московского университета, 1974, раздел VII.
7. Иродов И.Е. Задачи по общей физике. 9-е изд. СПб: Лань, 2005, 2.4.

Глава 7

ЦИКЛИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ. ОБРАТИМЫЕ ЦИКЛЫ.
КПД ЦИКЛОВ

7.1. Теоретический материал

Циклический процесс (круговой цикл) – процесс, в результате которого термодинамическая система (рабочее вещество), изменяя свое состояние, в конце возвращается в исходное состояние. Циклический процесс рассматривается для постоянного количества рабочего вещества.

Рассмотрим *изменение составляющих энергетического баланса* в ходе циклического процесса. Так как внутренняя энергия является функцией состояния, то ее изменение за цикл равно нулю:

$$\oint dU = 0. \quad (7.1)$$

Согласно первому началу термодинамики для обратимых процессов:

$$\oint \delta Q = \oint \delta A \quad (7.2)$$

и

$$\oint TdS = \oint \delta A. \quad (7.3)$$

Если циклический процесс содержит хотя бы один *неравновесный* участок, то

$$\oint TdS > \oint \delta A. \quad (7.4)$$

Заметим, что при этом справедливо равенство

$$\oint \delta Q_{\text{нр}} = \oint \delta A_{\text{нр}}. \quad (7.5)$$

Эффективность любого цикла можно определить как отношение «результата» («пользы») к затраченным средствам, выраженным в энергетических единицах (джоулях):

$$\eta = \frac{\text{польза (результат) [Дж]}}{\text{затраты [Дж]}}.$$

Знак (+) у теплоты ставится, если рабочее вещество получает теплоту, и знак (–) – если рабочее вещество отдает теплоту.

Работа рабочего тела за цикл может быть положительной $\oint \delta A > 0$ или отрицательной, равной по модулю внешней работе над рабочим телом $|\oint \delta A| = \oint \delta A_{\text{ext}}$.

Различают *три типа тепловых механизмов*, использующих в своей работе теплоту: тепловой двигатель, холодильная машина и тепловой насос.

В случае *теплого двигателя* к затраченным средствам относится тепло, получаемое рабочим веществом от нагревателя (Q^+ – «затраты» – теплота, получаемая рабочим телом) для производства «пользы» – работы. Для характеристики эффективности теплового двигателя вводится *коэффициент полезного действия (КПД)*, который равен

$$\eta_{\text{тд}} = \frac{\oint \delta A}{Q^+}. \quad (7.6)$$

В *холодильной машине* используется внешняя работа для отвода теплоты от холодильника (Q^- – польза – теплота, отбирается рабочим телом от холодильника) и тем самым для понижения температуры холодильника. Поэтому эффективность холодильного механизма (холодильный коэффициент):

$$\eta_{\text{х}} = \frac{Q^-}{|\oint \delta A|}. \quad (7.7)$$

Работа берется по модулю, так как эффективность считается положительной величиной, а $\oint \delta A < 0$, поскольку работа совершается внешними силами над рабочим веществом.

В *тепловом насосе* для передачи тепла от рабочего тела к нагревателю (Q^+ – «польза» – теплота, отдаваемая рабочим телом нагревателю) и повышения температуры нагревателя совершается работа:

$$\eta_{\text{тн}} = \frac{|Q^+|}{|\oint \delta A|} = \frac{Q^+}{\oint \delta A}. \quad (7.8)$$

Поскольку и $Q^+ < 0$, и $\oint \delta A < 0$, то знаки модулей можно опустить.

Используя (7.2), формулы (7.6) – (7.8) можно преобразовать к виду:

$$\eta_{\text{тд}} = \frac{\oint \delta A}{Q^+} = \frac{\oint \delta Q}{Q^+} = \frac{Q^+ + Q^-}{Q^+} = 1 + \frac{Q^-}{Q^+}, \quad (7.9)$$

$$\eta_{\text{х}} = \frac{Q^-}{|\oint \delta A|} = \frac{Q^-}{|Q^+ + Q^-|} = \frac{1}{\left|1 + \frac{Q^+}{Q^-}\right|}, \quad (7.10)$$

$$\eta_{\text{тн}} = \frac{Q^+}{\oint \delta A} = \frac{Q^+}{Q^+ + Q^-} = \frac{1}{1 + \frac{Q^-}{Q^+}}. \quad (7.11)$$

Если процесс ($i \rightarrow k$) идет в обратном направлении ($k \rightarrow i$), то для обратимых процессов меняется знак для всех составляющих энергетического баланса. Поэтому можно связать эффективность холодильного механизма с КПД теплового двигателя, работающего по тому же циклу, сделав в $\eta_{\text{х}}$ (7.10) замену $Q^+ \rightarrow Q_{\text{тд}}^-$ и $Q^- \rightarrow Q_{\text{тд}}^+$:

$$\eta_{\text{х}} = \frac{1}{\left|1 + \frac{Q_{\text{тд}}^+}{Q_{\text{тд}}^-}\right|} = \frac{1}{\left|1 + \frac{1}{(\eta_{\text{тд}} - 1)}\right|} = \frac{1}{\eta_{\text{тд}}} - 1. \quad (7.12)$$

Аналогично выражаем $\eta_{\text{тн}}$:

$$\eta_{\text{тн}} = \frac{1}{1 + \frac{Q_{\text{тд}}^-}{Q_{\text{тд}}^+}} = \frac{1}{1 + (\eta_{\text{тд}} - 1)} = \frac{1}{\eta_{\text{тд}}}. \quad (7.13)$$

Теоремы Карно.

Первая теорема Карно. КПД обратимого цикла Карно, осуществляемого между двумя источниками теплоты, не зависит от свойств рабочего вещества, с помощью которого этот цикл осуществляется.

Вторая теорема Карно. КПД необратимого цикла Карно всегда меньше обратимого цикла Карно, осуществляемого между

одними и теми же источниками теплоты, имеющими постоянные, но разные температуры.

Третья теорема Карно. Обратимый цикл Карно имеет наибольший КПД по сравнению с любыми обратимыми или необратимыми циклами, в которых наибольшая и наименьшая температуры равны соответственно температуре горячего источника и температуре холодного источника цикла Карно.

Теоретически максимальный КПД достигается если тепловой двигатель работает по циклу Карно (рис. 7.1 *а*). Однако, из-за малой разницы в наклонах изотерм и адиабат цикл Карно трудно реализован на практике. В поршневых двигателях внутреннего сгорания (рис. 7.1 *б, в*) изотермы заменяются на изохоры и/или изобары. При этом циклы различаются по типу процесса, в котором *теплота подводится*:

- 1) цикл *Отто* с подводом теплоты по изохоре (в карбюраторных двигателях, рис. 7.1 *б*);
- 2) цикл *Дизеля* с подводом теплоты по изобаре (в двигателях с внутренним процессом смесеобразования, или *дизелях*, рис. 7.1 *в*);
- 3) циклы смешанного типа.

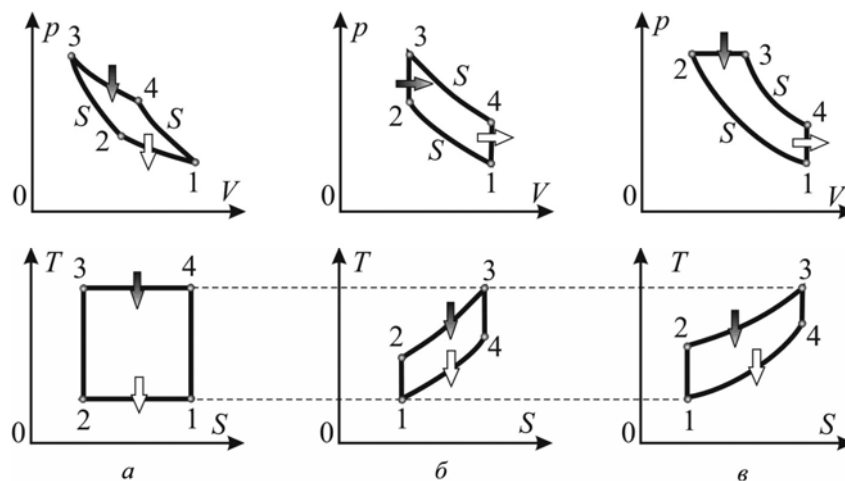


Рис. 7.1. Графическое сравнение цикла Карно (*а*) с циклами Отто (*б*) и Дизеля (*в*), заданными на p - V и T - S диаграммах. Максимальная и минимальная температуры во всех циклах приняты одинаковыми.

Отдача теплоты во всех типах циклических процессов в двигателях внутреннего сгорания происходит в изохорическом процессе.

Следует заметить, что в реальных двигателях рабочее вещество участвует, строго говоря, в незамкнутом процессе. Однако теоретические расчеты для замкнутых позволяют исследовать влияние различных факторов на эффективность работы тепловых машин.

С помощью ***p-V диаграмм*** удобно вычислять работу за цикл, которая численно равна площади, ограниченной циклическим процессом, и по направлению обхода цикла определять знак работы и тип теплового механизма.

С помощью ***T-S диаграмм*** удобно проводить расчеты теплоты, которая численно равна площади цикла (рис. 7.2).

Элементарное количество теплоты, вводимое в систему на бесконечно малом участке процесса ($\delta Q = TdS$), численно равно площади прямоугольника со сторонами T и dS на $T-S$ диаграмме. Поэтому количество теплоты, получаемое системой в процессе $1 \rightarrow 2$ $\Delta Q_{12} = \int_1^2 TdS$, равно площади под кривой процесса в координатах $T-S$.

Поскольку для *циклического процесса* $\oint \delta A = \oint \delta Q$ (см. (7.2)), то *площадь цикла* Σ_{TS} на $T-S$ диаграмме равна *как количеству теплоты* $\Sigma_{TS} = \oint \delta Q$, так и *работе за цикл*: $\Sigma_{TS} = \oint \delta Q = \oint \delta A$.

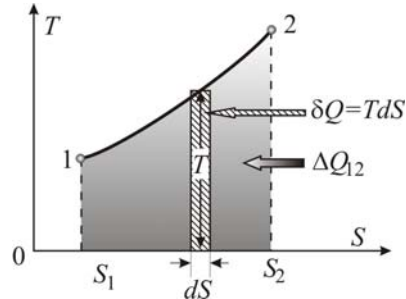


Рис. 7.2. Площадь под кривой процесса на $T-S$ диаграмме равна модулю количества теплоты, получаемой или отдаваемой системой.

7.2. Задачи с решениями

Задача 7.2.1. Тепловой двигатель работает по обратимому циклу Карно, состоящему из двух адиабат и двух изотерм с

температурами T_1 и T_2 , причем $T_1 > T_2$ (рис. 7.3a) Рабочее тело – идеальный газ. Определите эффективность такого механизма.

Решение

I способ. Использование p - V диаграммы.

Вначале определим тип теплового механизма. Изображение цикла на p - V диаграмме и фиксирование последовательности состояний позволяет сразу сказать, с каким видом механизма мы имеем дело. Площадь цикла на p - V диаграмме численно равна работе газа, совершенной за один цикл. Поскольку в данном случае обход контура происходит по часовой стрелке, а положительная

работа $\int_1^2 p dV + \int_2^3 p dV > 0$ больше модуля отрицательной работы

$\int_3^4 p dV + \int_4^1 p dV < 0$, то $\oint p dV > 0$, т. е. в процессе передачи теплоты

от нагревателя к холодильнику рабочее тело совершает полезную работу (рис. 7.3a). Следовательно, система работает как тепловой двигатель. Вычислим составляющие энергетического баланса на каждом участке цикла.

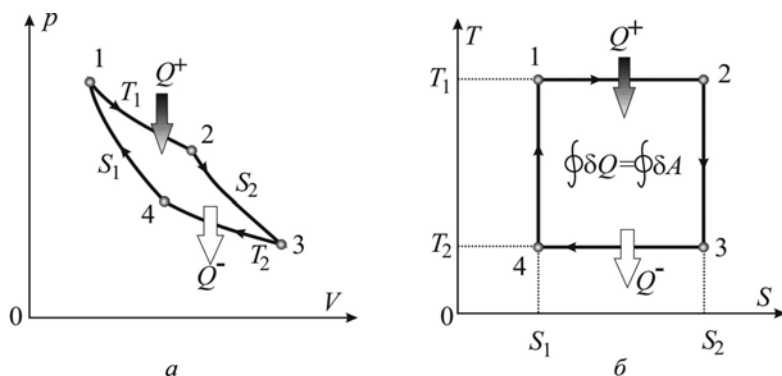


Рис. 7.3. Цикл Карно на p - V (a) и T - S (б) диаграммах. (1→2) – изотермический процесс при тепловом контакте рабочего тела с нагревателем с температурой T_1 ; (2→3) – адиабатическое расширение; (3→4) – изотермическое сжатие при тепловом контакте рабочего тела с холодильником с температурой T_2 ; (4→1) – адиабатическое сжатие, производимое внешними силами.

Определим знаки теплоты на каждом участке циклического процесса. Циклический процесс, как правило, состоит из

отдельных процессов (участков), каждый из которых может быть описан аналитически. Через каждую точку начала (или конца) такого участка циклического процесса проведем кривые изоэнтропических процессов. В данном случае эти кривые уже имеются – это изоэнтропические процессы с энтропией S_1 и S_2 , причем кривая S_2 расположена выше кривой для S_1 при одном и том же объеме (или правее при одной и той же температуре или давлении). Если в процессе $i \rightarrow k$ происходит переход с нижней изоэнтропы на верхнюю, то рабочее вещество получает теплоту $Q_{ik} = Q^+ > 0$. Если наоборот – с верхней на нижнюю, то рабочее вещество отдает теплоту $Q_{ik} = Q^- < 0$. Приток (отток) теплоты Q_{ik} на соответствующем участке цикла в (из) систему показан на рис. 7.3 широкой стрелкой.

Если на p – V диаграмме циклический процесс изображается простой геометрической фигурой, то это значительно упрощает расчет КПД по формуле (7.6), в которой $\left| \oint \delta A \right| = \Sigma$, где Σ – площадь цикла. В данной задаче цикл изображается сложной геометрической фигурой. Учитывая также, что рабочее тело обменивается теплотой с окружающей средой только на двух участках цикла из четырех, для расчета КПД воспользуемся формулой (7.9), где $Q^+ = Q_{12}$, а $Q^- = Q_{34}$.

Процессы 1–2 и 3–4 – изотермические, поэтому $\Delta U = 0$, а $Q_{ik} = \Delta A_{ik} = \nu RT \ln \frac{V_k}{V_i}$. Таким образом:

$$Q_{12} = \nu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1},$$

$$Q_{34} = \nu RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}.$$

По условию задачи температуры заданы, а объемы не известны.

Если какой-либо параметр (в данном случае V_i , где $i = 1, 2, 3, 4$) не известен, то можно воспользоваться следующей процедурой. Выберем из p , V , T два параметра, один из которых необходимо определить, а другой задан. В данном случае такими параметрами являются T и V . Теперь, для этой пары переменных, запишем уравнения всех процессов цикла последовательно:

$$1 \rightarrow 2: T = T_1 = \text{const};$$

$$2 \rightarrow 3: T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1};$$

$$3 \rightarrow 4: T = T_2 = \text{const};$$

$$4 \rightarrow 1: T_2 V_4^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}.$$

Из полученной системы уравнений находим:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}. \quad (7.14)$$

Учитывая (7.14), вычисляем КПД:

$$\eta_{\text{тд}} = 1 + \frac{Q^-}{Q^+} = 1 + \frac{Q_{34}}{Q_{12}} = 1 + \frac{\nu R T_2 \ln \frac{V_4}{V_3}}{\nu R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (7.15)$$

Таким образом, КПД теплового двигателя, работающего по обратимому циклу Карно, зависит только от отношения минимальной и максимальной температур:

$$\eta_{\text{тдК}} = 1 - \frac{T_{\min}}{T_{\max}}. \quad (7.16)$$

II способ. Использование T-S диаграммы.

Обратимый цикл Карно имеет простой вид на T - S диаграмме. На рис. 7.3 б представлен цикл Карно теплового двигателя. Площадь цикла 1-2-3-4-1 (прямоугольника на T - S диаграмме) $\Sigma = (T_1 - T_2)(S_2 - S_1) = (T_1 - T_2) \cdot \Delta S$ равна количеству теплоты, которое рабочее тело переводит в механическую работу:

$$\oint \delta A = \oint \delta Q = (T_1 - T_2) \cdot \Delta S. \quad (7.17)$$

Площадь под линией процесса 1→2 равна теплоте, поступающей в систему:

$$Q^+ = T_1(S_2 - S_1) = T_1 \Delta S. \quad (7.18)$$

Используя (7.17) и (7.18), находим:

$$\eta_{\text{тдК}} = \frac{\oint \delta A}{Q^+} = \frac{(T_1 - T_2) \Delta S}{T_1 \Delta S} = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

Ответ: $\eta_{\text{тдК}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$.

Задача 7.2.2. Циклический процесс над одним молем двухатомного идеального газа задается последовательностью состояний на p – V диаграмме (рис. 7.4). Известны температуры в состояниях 2 и 4 (T_2 и T_4) и отношение объемов в состояниях 1 и 2: $V_2 = 2V_1$. Определить КПД механизма, работающего по такому циклу.

Решение

Поскольку в данном случае обход контура происходит по часовой стрелке и положительная работа $\int_1^2 pdV > 0$ больше модуля

отрицательной работы $\int_3^4 pdV < 0$, то $\oint pdV > 0$, т.е. рабочее тело

совершает полезную работу в процессе передачи теплоты от нагревателя к холодильнику (рис. 7.4а). Следовательно, система работает как тепловой двигатель.

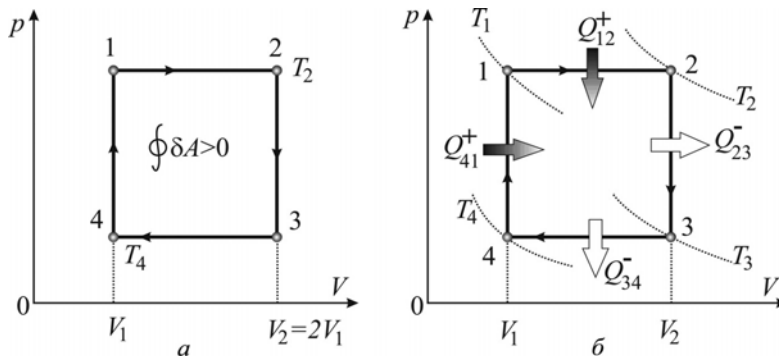


Рис. 7.4. Циклический процесс на p – V диаграмме (а) и графическое определение знаков теплоты на отдельных участках цикла (б).

Через каждую точку 1, 2, 3, 4 проводим кривые изэнтропических процессов. Они будут идти немного круче, чем по графику изотермических процессов, проведенные на рис. 7.4 б. В процессах $1 \rightarrow 2$ и $4 \rightarrow 1$ происходит переход с нижней изэнтропы на верхнюю, рабочее вещество получает теплоту: $\Delta Q_{12} > 0$ и

$Q_{41} > 0$. На участках $2 \rightarrow 3$ и $3 \rightarrow 4$ –наоборот, с верхней на нижнюю, рабочее вещество отдает теплоту $\Delta Q_{23} < 0$ и $Q_{34} < 0$ (см. рис. 7.4 б).

В данной задаче циклический процесс на p – V диаграмме изображается прямоугольником, площадь которого

$$\begin{aligned}\Sigma &= (p_1 - p_3)(V_2 - V_1) = (p_1 - p_3)V_1 = p_1V_1 - p_3V_1 = \\ &= RT_1 - RT_4.\end{aligned}\quad (7.19).$$

В формуле (7.19) неизвестный параметр – температура T_1 . Воспользуемся описанной в задаче 7.2.1 процедурой. Из p , V , T выбираем параметры T и V . Уравнения всех процессов цикла для этой пары переменных:

$$\begin{aligned}1 \rightarrow 2: \quad \frac{T_1}{V_1} &= \frac{T_2}{V_2}; \\ 2 \rightarrow 3: \quad V_3 &= V_2; \\ 3 \rightarrow 4: \quad \frac{T_3}{V_2} &= \frac{T_4}{V_1}; \\ 4 \rightarrow 1: \quad V_4 &= V_1.\end{aligned}$$

Из полученной системы уравнений находим неизвестные параметры:

$$T_1 = \frac{T_2}{2} \text{ и } T_3 = 2T_4. \quad (7.20)$$

Вычисляем КПД по формуле $\eta_{\text{тд}} = \frac{\oint \delta A}{Q^+}$, где числитель равен:

$$\oint \delta A = \nu R(T_1 - T_4) = R\left(\frac{T_2}{2} - T_4\right). \quad (7.21)$$

Газ получает теплоту на участках $1 \rightarrow 2$ и $4 \rightarrow 1$ (см. рис. 7.4б), поэтому знаменатель:

$$Q^+ = Q_{12} + Q_{41}.$$

Теплота Q_{ik} может быть определена из первого начала термодинамики. Однако, поскольку рассматриваемый цикл состоит из политропических процессов, теплоемкости у которых известны, то наиболее короткий путь – вычисление Q_{ik} по определению теплоемкости:

$$Q_{12} = C_p (T_2 - T_1) = C_p \left(T_2 - \frac{T_2}{2} \right) = C_p \frac{T_2}{2}, \quad (7.22)$$

$$Q_{41} = C_V (T_1 - T_4) = C_V \left(\frac{T_2}{2} - T_4 \right), \quad (7.23)$$

и

$$\begin{aligned} Q^+ = Q_{12} + Q_{41} &= C_p \frac{T_2}{2} + C_V \left(\frac{T_2}{2} - T_4 \right) = \\ &= C_V (T_2 - T_4) + \frac{RT_2}{2}. \end{aligned} \quad (7.24)$$

При расчетах в формулах (7.22) – (7.24) использовались соотношения (7.20) и формула Майера $C_p = C_V + R$.

Таким образом, для КПД находим:

$$\eta_{\text{тд}} = \frac{\oint \delta A}{Q^+} = \frac{R \left(\frac{T_2}{2} - T_4 \right)}{C_V (T_2 - T_4) + \frac{RT_2}{2}} = \frac{R(T_2 - 2T_4)}{2(T_2 - T_4)C_V + RT_2}.$$

По условию задачи рабочим веществом является двухатомный газ, поэтому $C_V = \frac{5R}{2}$, и окончательно получаем:

$$\eta_{\text{тд}} = \frac{R(T_2 - 2T_4)}{2(T_2 - T_4)C_V + RT_2} = \frac{(T_2 - 2T_4)}{6T_2 - 5T_4}.$$

Ответ: $\eta_{\text{тд}} = \frac{(T_2 - 2T_4)}{6T_2 - 5T_4}.$

Задача 7.2.3. Тепловой двигатель Карно (см., рис. 7.2 а), имеющий КПД $\eta_K = 40\%$, начинают использовать как холодильную машину. Найти холодильный коэффициент (эффективность холодильника) и количество теплоты, которое эта машина за один цикл может забрать у холодильника, если совершаемая за каждый цикл внешняя механическая работа равна $A_{\text{ex}} = 200$ Дж.

Решение

Для того чтобы от холодильника забиралась теплота, то есть рабочее тело получало теплоту на нижней ветви цикла (рис. 7.5),

цикл следует проводить против часовой стрелки. Таким образом, если тепловой двигатель Карно за счет теплоты, полученной от нагревателя, совершает работу, то в холодильной машине теплота от холодильника поступает в нагреватель (обычно окружающую среду) за счет совершения внешней работы.

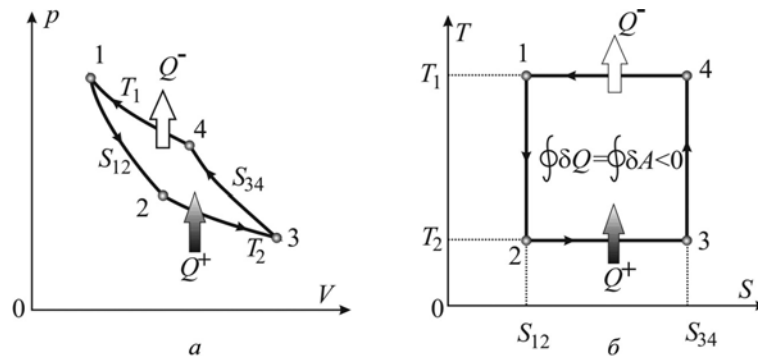


Рис. 7.5. Циклический процесс на p - V (а) и T - S (б) диаграммах для холодильной машины, работающей по циклу Карно.

По условию задачи:

$$\eta_K = \frac{\oint \delta A}{Q_{\text{тд}}^+} = \frac{-A_{\text{ex}}}{Q^-}.$$

Отсюда находим теплоту, отдаваемую рабочим телом нагревателю:

$$Q^- = \frac{-A_{\text{ex}}}{\eta_K}.$$

Теплоту, получаемую газом от холодильника, найдем из условия $\oint \delta A = \oint \delta Q$, то есть $-A_{\text{ex}} = Q^+ + Q^-$:

$$Q^+ = -(Q^- + A_{\text{ex}}) = A_{\text{ex}} \left(\frac{1}{\eta_K} - 1 \right) = 200 \left(\frac{1}{0,4} - 1 \right) = 300 \text{ Дж}.$$

Отсюда эффективность холодильной машины:

$$\eta_x = \frac{Q^+}{|\oint \delta A|} = \frac{A_{\text{ex}}(1/\eta_K - 1)}{A_{\text{ex}}} = \frac{1}{\eta_K} - 1 = 1,5.$$

Замечание. Механизм, работающий по заданному циклу (рис.7.5), не только отбирает теплоту от холодильника, но и

передает некоторое количество теплоты нагревателю, то есть накачивает теплоту в нагреватель за счет внешней работы. Другими словами, этот же механизм может быть использован и как "тепловой насос". Эффективность теплового насоса (7.13) равна

$$\eta_{\text{тд}} = \frac{Q^-}{\oint \delta A} = \frac{-\Delta A_e / \eta_K}{-\Delta A_e} = \frac{1}{\eta_K} = 2,5.$$

Ответ: $\eta_K = \frac{1}{\eta_K} - 1 = 1,5$, $Q^+ = A_{\text{ex}} \left(\frac{1}{\eta_K} - 1 \right) = 300 \text{ Дж}.$

Задача 7.2.4. Найти эффективность цикла, заданного в T – S координатах (рис. 7.6а). Температуры T_1 и T_2 известны.

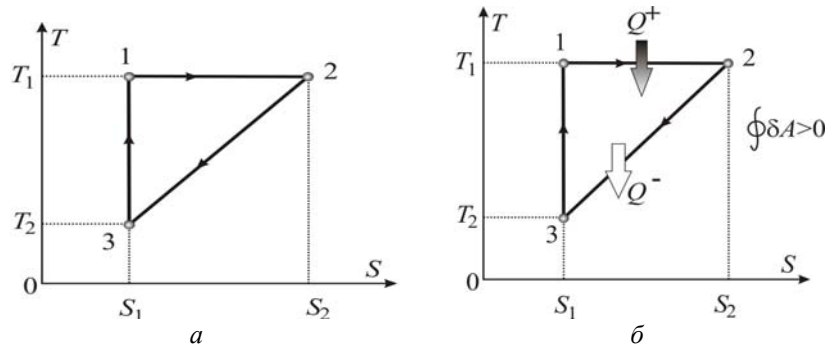


Рис. 7.6. Циклический процесс на T – S диаграмме (а). Определение знаков теплоты (б).

Решение

Теплота, получаемая газом на каком-либо участке процесса равна площади под этим процессом с учетом знака: если энтропия возрастает, то газ получает теплоту и $Q > 0$, если энтропия уменьшается, то $Q < 0$, а если $S = \text{const}$, то $Q = 0$ (рис.7.6):

$$Q_{12} = T_1(S_2 - S_1) = T_1 \Delta S_{12} > 0, \quad (7.25)$$

$$Q_{23} = \frac{1}{2}(T_1 + T_2)(S_3 - S_2) = -\frac{1}{2}(T_1 + T_2)\Delta S_{12} < 0,$$

$$Q_{31} = 0.$$

Изменение энтропии: $\Delta S_{23} = -\Delta S_{12}$, $\Delta S_{31} = 0$.

Площадь цикла (площадь треугольника) равна сумме всех Q_{ik} (с учетом знаков): $\oint \delta Q = \frac{1}{2}(T_1 - T_2)\Delta S_{12}$. Определяя знак работы за цикл $\oint \delta A = \oint \delta Q > 0$, убеждаемся, что работающий по данному циклу механизм является тепловым двигателем, совершающим за цикл работу

$$\oint \delta A = \oint \delta Q = \frac{1}{2}(T_1 - T_2)\Delta S_{12}. \quad (7.26)$$

Используя (7.25) и (7.26), для КПД цикла получаем:

$$\eta = \frac{\oint \delta A}{Q^+} = \frac{((T_1 - T_2)\Delta S_{12})/2}{T_1\Delta S_{12}} = \frac{T_1 - T_2}{2T_1}.$$

Значение КПД составляет половину от КПД цикла Карно, работающего в том же температурном интервале. Однако этот результат не вытекает из того факта, что площадь данного цикла равна половине площади цикла Карно.

Ответ: $\eta = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right).$

Задача 7.2.5. Вычислите и сравните КПД карбюраторного двигателя η_V и дизеля η_p , если они имеют одинаковую максимальную температуру T_3 (рис. 7.7). Считать известными также V_1 , T_1 и T_4 .

Решение

Обозначим окончание адиабатического процесса ($S = \text{const}$) цифрой 2 для карбюраторного двигателя (подвод теплоты по изохоре) и 2' – для дизельного (подвод теплоты по изобаре).

Используя T – S диаграмму (рис. 7.7б), на которой площади Σ_{i-j} под кривыми процессов $i \rightarrow j$ (с учетом знака) равны подводимой на этих процессах теплоте, можно провести предварительное сравнение КПД этих типов двигателей.

$$\text{КПД карбюраторного двигателя: } \eta_V = \frac{\Sigma_{2-3} - \Sigma_{4-1}}{\Sigma_{2-3}} = 1 - \frac{\Sigma_{4-1}}{\Sigma_{2-3}},$$

для дизеля – $\eta_p = \frac{\Sigma_{2'-3} - \Sigma_{4-1}}{\Sigma_{2'-3}} = 1 - \frac{\Sigma_{4-1}}{\Sigma_{2'-3}}$. Поскольку $\Sigma_{2'-3} > \Sigma_{2-3}$, то $\eta_p > \eta_V$.

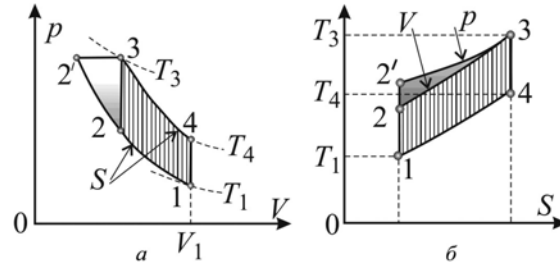


Рис. 7.7. Циклы карбюраторного двигателя (заштрихован) и дизеля (затемнен) на p - V и T - S диаграммах при одинаковой максимальной температуре T_3 .

Вычислим КПД карбюраторного двигателя. Используя определение теплоемкости, для теплоты на различных участках цикла имеем:

$$Q_{23}^+ = C_V (T_3 - T_2),$$

$$Q_{41}^- = C_V (T_1 - T_4).$$

Записывая последовательно уравнения процессов для цикла карбюраторного двигателя в T - V координатах, определяем температуру T_2 :

$$\left. \begin{aligned} T_1 V_1^{\gamma-1} &= T_2 V_2^{\gamma-1} \\ T_3 V_2^{\gamma-1} &= T_4 V_1^{\gamma-1} \end{aligned} \right\} \Rightarrow T_2 = \frac{T_1 T_3}{T_4}.$$

Находим КПД карбюраторного двигателя:

$$\eta_V = 1 + \frac{Q_{41}^-}{Q_{23}^+} = 1 + \frac{C_V (T_1 - T_4)}{C_V \left(T_3 - \frac{T_1 T_3}{T_4} \right)} = 1 - \frac{T_4}{T_3}.$$

Аналогично, для теплоты на различных участках цикла дизеля имеем:

$$Q_{2'3}^+ = C_p (T_3 - T_{2'}),$$

$$Q_{41}^- = C_V (T_1 - T_4).$$

Записывая последовательно уравнения процессов дизельного двигателя в T - V координатах, для T_2' получаем:

$$\left. \begin{aligned} T_1 V_1^{\gamma-1} &= T_2 V_2'^{\gamma-1} \\ T_2' / V_2' &= T_3 / V_2 \\ T_3 V_2^{\gamma-1} &= T_4 V_1^{\gamma-1} \end{aligned} \right\} \Rightarrow T_2' = T_3 \left(\frac{T_1}{T_4} \right)^{\gamma-1}.$$

Находим КПД дизеля:

$$\eta_p = 1 + \frac{C_V(T_1 - T_4)}{C_p [T_3 - T_3(T_1/T_4)^{1/\gamma}]} = 1 - \frac{(T_4 - T_1)/T_3}{\gamma [1 - (T_1/T_4)^{1/\gamma}]}.$$

Сравним значения КПД при $T_1 = 300$ К, $T_3 = 1500$ К, $T_4 = 1000$ К и $\gamma = 1,4$:

$$\eta_V = 1 - \frac{T_4}{T_3} = 1 - \frac{1000}{1500} \approx 0,33,$$

$$\eta_p = 1 - \frac{(T_4 - T_1)/T_3}{\gamma [1 - (T_1/T_4)^{1/\gamma}]} = 1 - \frac{(1000 - 300)/1500}{1,4 [1 - (300/1000)^{1/1,4}]} \approx 0,42.$$

Таким образом, КПД у дизельного двигателя больше, чем у карбюраторного: $\eta_p > \eta_V$.

Ответ: КПД дизеля $\eta_p = 1 - \frac{(T_4 - T_1)/T_3}{\gamma [1 - (T_1/T_4)^{1/\gamma}]}$, КПД

карбюраторного двигателя $\eta_V = 1 - T_4/T_3$.

Задача 7.2.6. Сравните КПД карбюраторного двигателя и дизеля, если они работают с одинаковой степенью сжатия $\varepsilon = V_1/V_2$ и при одинаковом отношении температур $\tau = T_4/T_1$ (рис. 7.8).

Решение

Обозначим состояние с максимальной температурой цифрой 3 для карбюраторного двигателя (подвод теплоты по изохоре) и 3' – для дизельного (подвод теплоты по изобаре).

Используя T - S диаграмму, на которой площади Σ_{i-j} под кривыми процессов $i \rightarrow j$ (с учетом знака) равны подводимой в

этих процессах теплоте, можно провести сравнение КПД этих типов двигателей.

$$\text{КПД карбюраторного двигателя: } \eta_V = \frac{\Sigma_{2-3} - \Sigma_{4-1}}{\Sigma_{2-3}} = 1 - \frac{\Sigma_{4-1}}{\Sigma_{2-3}},$$

$$\text{для дизеля } \eta_p = \frac{\Sigma_{2-3'} - \Sigma_{4-1}}{\Sigma_{2-3'}} = 1 - \frac{\Sigma_{4-1}}{\Sigma_{2-3'}}. \text{ Поскольку } \Sigma_{2-3'} < \Sigma_{2-3}, \text{ то}$$

$$\eta_p < \eta_V.$$

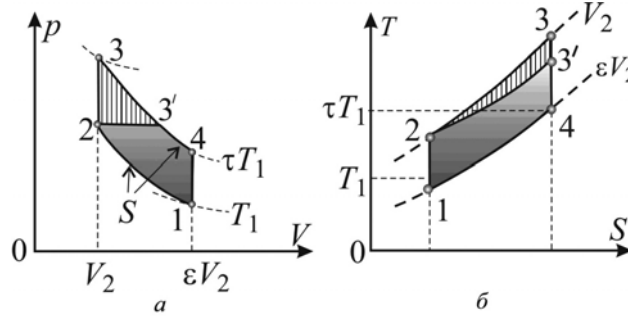


Рис.7.8. Циклы карбюраторного двигателя (заштрихован) и дизеля (затемнен) на p - V и T - S диаграммах при одинаковой степени сжатия V_1/V_2 .

Расчет КПД проведем по общей схеме, не опираясь на решение предыдущей задачи. С учетом определения теплоемкости для теплоты на различных участках цикла карбюраторного двигателя имеем:

$$Q_{23V}^+ = C_V (T_3 - T_2),$$

$$Q_{41}^- = C_V (T_1 - T_4).$$

Записывая последовательно уравнения процессов для цикла карбюраторного двигателя в T - V координатах, определяем соотношения для температур:

$$\left. \begin{aligned} T_1 V_1^{\gamma-1} &= T_2 V_2^{\gamma-1} \\ T_3 V_2^{\gamma-1} &= T_4 V_1^{\gamma-1} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \begin{aligned} T_2 / T_1 &= (V_1 / V_2)^{\gamma-1} = \varepsilon^{\gamma-1} \\ T_3 / T_2 &= T_4 / T_1 = \tau. \end{aligned}$$

Используя полученные результаты, преобразуем выражения для теплоты:

$$Q_{23V}^+ = C_V (T_3 - T_2) = C_V T_2 (\tau - 1) = C_V T_1 \varepsilon^{\gamma-1} (\tau - 1),$$

$$Q_{41}^- = C_V (T_1 - T_4) = C_V T_1 (1 - \tau)$$

и найдем КПД карбюраторного двигателя:

$$\eta_V = 1 + \frac{Q_{41}^-}{Q_{23}^+} = 1 - \varepsilon^{1-\gamma}.$$

Аналогично, для дизеля имеем:

$$Q_{23'p}^+ = C_p (T_{3'} - T_2),$$

$$Q_{41}^- = C_V (T_1 - T_4).$$

Запишем последовательно уравнения процессов дизельного двигателя в T - V координатах:

$$\left. \begin{aligned} T_1 V_1^{\gamma-1} &= T_2 V_2^{\gamma-1}, \\ \frac{T_2}{V_2} &= \frac{T_{3'}}{V_{3'}}, \\ T_4 V_1^{\gamma-1} &= T_{3'} V_{3'}^{\gamma-1}. \end{aligned} \right\}$$

Из первого уравнения системы получаем: $\frac{T_2}{T_1} = \varepsilon^{\gamma-1}$. Возведем второе уравнение в степень $(\gamma - 1)$ и умножим на третье уравнение:

$$T_{3'}^\gamma = \varepsilon^{\gamma-1} T_4 T_2^{\gamma-1}.$$

Учитывая, что $\frac{T_2}{T_1} = \varepsilon^{\gamma-1}$, из полученного соотношения находим:

$$\left(\frac{T_{3'}}{T_2} \right)^\gamma = \varepsilon^{\gamma-1} \frac{T_4}{T_2} = \varepsilon^{\gamma-1} \frac{T_4}{T_1} \frac{T_1}{T_2} = \tau.$$

Отсюда для теплоты получаем:

$$Q_{23'p}^+ = C_p (T_{3'} - T_2) = C_p T_2 (\tau^{1/\gamma} - 1) = C_p T_1 \varepsilon^{\gamma-1} (\tau^{1/\gamma} - 1),$$

$$Q_{41}^- = C_V (T_1 - T_4) = C_V T_1 (1 - \tau).$$

КПД дизеля:

$$\eta_p = 1 + \frac{Q_{41}^-}{Q_{23'p}^+} = 1 - \frac{\tau - 1}{\gamma \varepsilon^{\gamma-1} [\tau^{1/\gamma} - 1]}.$$

Сравним КПД карбюраторного и дизельного двигателей при $T_4/T_1 = \tau = 3$, $V_1/V_2 = \varepsilon = 4$ и $\gamma = 1,4$:

$$\eta_V = 1 - \varepsilon^{1-\gamma} \approx 0,42,$$

$$\eta_p = 1 + \frac{Q_{41}^-}{Q_{23,p}^+} = 1 - \frac{\tau - 1}{\gamma \varepsilon^{\gamma-1} [\tau^{1/\gamma} - 1]} \approx 0,31.$$

Таким образом, КПД карбюраторного двигателя больше: $\eta_V > \eta_p$.

Заметим, что проведенное сравнение – теоретическое, так как на практике у карбюраторного и дизельного двигателей не может быть одного значения степени сжатия $\varepsilon = V_1/V_2$ (у дизелей ε в 2–2,5 раза больше, чем у карбюраторных двигателей).

Ответ: КПД дизеля $\eta_p = 1 - \frac{\tau - 1}{\gamma \varepsilon^{\gamma-1} [\tau^{1/\gamma} - 1]}$, КПД

карбюраторного двигателя $\eta_V = 1 - \varepsilon^{1-\gamma}$.

Задача 7.2.7. В некотором механизме осуществляется замкнутый цикл Стирлинга (рис. 7.9 а) над 8 г кислорода (O_2 считать идеальным газом). Известно, что $T_1 = 350$ К, $T_2 = 280$ К и $V_2 = 3V_1$. Определить работу за цикл и эффективность механизма.

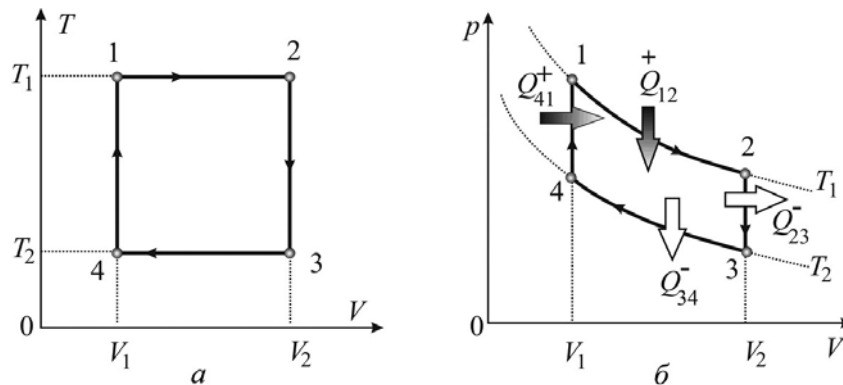


Рис. 7.9. Цикл Стирлинга на T - V (а) и p - V (б) диаграммах.

Решение

Представим заданный на T – V диаграмме цикл на p – V диаграмме (рис. 7.9 б). Поскольку $A_{12} > |A_{34}|$ и $\oint \delta A > 0$, то тепловой механизм является тепловым двигателем.

Для расчета КПД воспользуемся определением (7.6). При вычислении работы газа за цикл учтем, что на изохорических участках цикла работа равна нулю, а на изотермических участках работа идеального газа описывается формулой:

$$\begin{aligned}\oint \delta A &= A_{12} + A_{34} = \nu R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + \nu R T_2 \ln \frac{V_1}{V_2} = \\ &= \nu R (T_1 - T_2) \ln 3. \quad (7.27)\end{aligned}$$

Теплота, получаемая газом на изотермическом участке, где для идеального газа $\Delta U_{12} = 0$:

$$Q_{12}^+ = \Delta U_{12} + A_{12} = \nu R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu R T_1 \ln 3.$$

Из определения теплоемкости находим теплоту, получаемую на изохорическом участке:

$$Q_{41}^+ = \nu C_V (T_1 - T_2).$$

Теплота, получаемая газом за цикл:

$$\begin{aligned}Q^+ &= Q_{12}^+ + Q_{41}^+ = \nu R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + \nu C_V (T_1 - T_2) = \\ &= \nu [R T_1 \ln 3 + C_V (T_1 - T_2)]. \quad (7.28)\end{aligned}$$

Учитывая, что для кислорода в указанном интервале температур $C_V = \frac{5}{2}R$, и используя (7.27) и (7.28), для КПД находим:

$$\eta = \frac{\oint \delta A}{Q^+} = \frac{\nu R (T_1 - T_2) \ln 3}{\nu [R T_1 \ln 3 + C_V (T_1 - T_2)]} = \frac{2 \ln 3 (T_1 - T_2)}{[T_1 \cdot 2 \ln 3 + 5(T_1 - T_2)]}.$$

Для проверки убедимся, что полученное значение КПД меньше, чем КПД цикла Карно в том же температурном интервале:

$$\eta = \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) \cdot \frac{2 \ln 3}{2 \ln 3 + 5(1 - T_2/T_1)} < 1 - \frac{T_2}{T_1} = \eta_K.$$

Подстановка числовых данных дает:

$$\eta = \frac{2 \ln 3 (T_1 - T_2)}{[2T_1 \ln 3 + 5(T_1 - T_2)]} = \frac{2 \ln 3 (350 - 280)}{[2 \cdot 350 \ln 3 + 5(350 - 280)]} \approx 0,14.$$

Ответ: $\eta = \frac{2 \ln 3 (T_1 - T_2)}{[2T_1 \ln 3 + 5(T_1 - T_2)]} \approx 0,14.$

Задача 7.2.8. Определить КПД теплового двигателя, цикл которого представлен на рис. 7.10 а. Рабочее тело – идеальный газ с теплоемкостью C_V . Известны объемы $V_1 = 5$ л, $V_2 = 10$ л и отношение температур $T_2 / T_1 = \alpha = 2,5$.

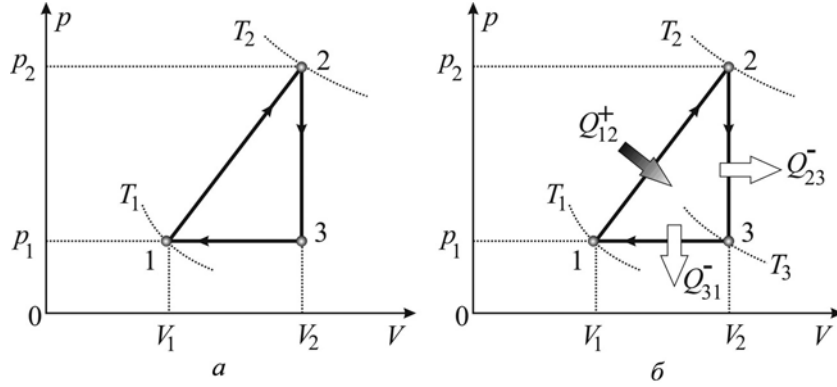


Рис. 7.10. Цикл теплового двигателя на p - V -диаграмме.

Решение

Так как КПД не зависит от массы рабочего тела, то проведем расчет для одного моля.

На p - V -диаграмме циклический процесс имеет вид треугольника, а наиболее короткий путь вычисления КПД — по формуле (7.6).

Работа за цикл равна площади треугольника:

$$\oint \delta A = \frac{1}{2} (p_2 - p_1) (V_2 - V_1) = \frac{1}{2} \left(\frac{RT_2}{V_2} - \frac{RT_1}{V_1} \right) (V_2 - V_1) =$$

$$= \frac{RT_1}{2} \left(\frac{\alpha}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) (V_2 - V_1) = \frac{RT_1}{2} \left(\alpha \frac{V_1}{V_2} - 1 \right) \left(\frac{V_2}{V_1} - 1 \right). \quad (7.29)$$

Давления в формуле (7.29) выражены через известные температуры и объемы в соответствии с уравнением состояния идеального газа.

Проведя через точки 1, 2, 3 кривые адиабаты, убеждаемся, что теплота поступает только на участке $1 \rightarrow 2$. Поскольку процесс $1 \rightarrow 2$ не является политропическим, то вычисляем Q_{12}^+ , исходя из первого начала термодинамики:

$$Q_{12}^+ = \Delta U_{12} + A_{12}. \quad (7.30)$$

В процессе $1 \rightarrow 2$ изменение внутренней энергии ΔU_{12} моля идеального газа определяется температурами начального и конечного состояний:

$$\Delta U_{12} = C_V(T_2 - T_1) = C_V T_1(\alpha - 1).$$

Работа – площадь трапеции под отрезком $1 \rightarrow 2$:

$$\begin{aligned} A_{12} &= \frac{1}{2}(p_2 + p_1)(V_2 - V_1) = \frac{R}{2} \left(\frac{T_2}{V_2} + \frac{T_1}{V_1} \right) (V_2 - V_1) = \\ &= \frac{RT_1}{2} \left(\frac{\alpha V_1}{V_2} + 1 \right) \left(\frac{V_2}{V_1} - 1 \right). \end{aligned}$$

Подставляя ΔU_{12} и A_{12} в (7.30), получаем:

$$\begin{aligned} Q_{12}^+ &= \Delta U_{12} + A_{12} = \\ &= C_V T_1(\alpha - 1) + \frac{RT_1}{2} \left(\alpha V_2 / V_1 + 1 \right) (V_2 / V_1 - 1). \quad (7.31) \end{aligned}$$

Используя (7.29) и (7.31), находим КПД цикла:

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{\oint \delta A}{Q_{12}^+} = \frac{RT_1 \left(\alpha \frac{V_1}{V_2} - 1 \right) \left(\frac{V_2}{V_1} - 1 \right) / 2}{\left[C_V T_1(\alpha - 1) + RT_1 \left(\alpha \frac{V_1}{V_2} + 1 \right) \left(\frac{V_2}{V_1} - 1 \right) / 2 \right]} = \\ &= \frac{(\alpha V_1 - V_2)(V_2 - V_1)}{(\alpha - 1)V_1 V_2 C_V / R + (\alpha V_1 + V_2)(V_2 - V_1)}. \end{aligned}$$

Для одноатомного газа $C_V = \frac{3R}{2}$ и $\eta \approx 0,04$.

Ответ: $\eta = \frac{(\alpha V_1 - V_2)(V_2 - V_1)}{(\alpha - 1)V_1 V_2 C_V / R + (\alpha V_1 + V_2)(V_2 - V_1)} \approx 0,04.$

7.3. Задачи для самостоятельного решения

Задача 7.3.1. Два тепловых двигателя работают по циклу Карно. Цикл первого двигателя $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$ (рис. 7.11), второго $1 \rightarrow 2' \rightarrow 3' \rightarrow 4 \rightarrow 1$. Площадь второго цикла (с вертикальной штриховкой) приблизительно в два раза больше площади первого цикла (с горизонтальной штриховкой). Сравните совершаемые двигателями работы за цикл и КПД циклов.

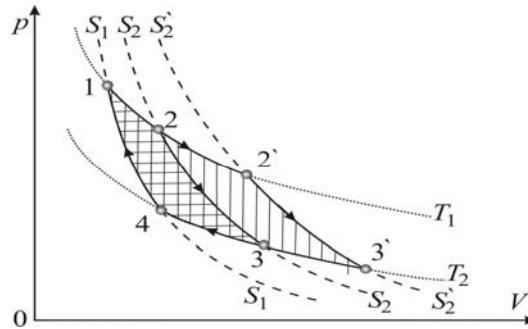


Рис. 7.11. Циклы Карно для двух тепловых двигателей.

Ответ: $\oint_I \delta A < \oint_{II} \delta A$, $\eta_I = \eta_{II}$.

Задача 7.3.2. Холодопроизводительность холодильной установки $\delta Q^+ / dt = 1 \cdot 10^6$ кДж/ч. Температура охлаждаемого помещения $T_2 = -20^\circ\text{C}$, окружающей среды $T_1 = +20^\circ\text{C}$. Определить минимально необходимую мощность N двигателя холодильной установки и максимально возможное значение холодильного коэффициента η_x (эффektivности холодильной установки).

Ответ: $\eta_x = \frac{Q^+}{|\oint \delta A|} = \frac{1}{\eta_{\text{тд}}} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} = \frac{253}{293 - 253} = 6,3$,

$$N = \frac{d|\oint \delta A|}{dt} = \frac{1}{\eta_x} \frac{\delta Q^+}{dt} = \frac{T_1 - T_2}{T_2} \cdot \frac{\delta Q^+}{dt} = 1,58 \cdot 10^5 \frac{\text{кДж}}{\text{час}} \approx 44 \text{ кВт}.$$

Задача 7.3.3. Холодильная установка работает по циклу Карно в интервале температур $T_1 = +10^\circ\text{C}$ и $T_2 = -5^\circ\text{C}$. Мощность

двигателя $N = 10$ кВт. Как изменятся холодильный коэффициент и мощность двигателя, если T_1 увеличится, а T_2 уменьшится на одну и ту же величину $\Delta T = 2^\circ\text{C}$?

Ответ: $\Delta\eta_x = \eta_x'' - \eta_x' = \frac{-\Delta T(T_1 + T_2)}{(T_1 - T_2)^2 + 2\Delta T(T_1 - T_2)} = -3,9$,

$$\Delta N = N'' - N' = N' \left(\frac{\eta_x'}{\eta_x''} - 1 \right) = \frac{N' \cdot \Delta T(T_1 + T_2)}{(T_1 - T_2)(T_2 - \Delta T)} = +2,8 \text{ кВт}.$$

Задача 7.3.4. Какую минимальную работу нужно совершить, чтобы при температуре окружающей среды $T_2 = 25^\circ\text{C}$ и давлении 1 атм заморозить $m = 100$ г воды при температуре $T_1 = 0^\circ\text{C}$? При нормальных условиях теплота плавления льда равна $L = 6,01$ кДж/моль.

Ответ: Эффективность холодильной машины, работающей по циклу Карно: $\eta_x = \frac{T_1}{T_2 - T_1} = 10,9$. Получаемая холодильником

теплота $Q^+ = L \cdot m / M = 3,3 \cdot 10^4$ Дж.

Работа $\Delta A_x = Q^+ / \eta_x = 3,1$ кДж.

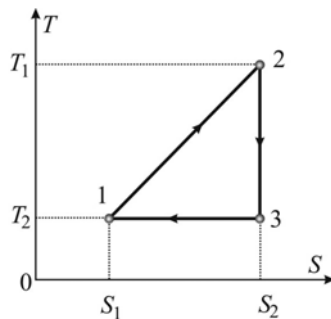


Рис. 7.12. «Половина» цикла Карно в координатах T - S .

Задача 7.3.5. Вычислите КПД «половины» цикла Карно (рис. 7.12), равного по площади половине площади цикла Карно. Температуры T_1 и T_2 известны.

Ответ: $\eta = \frac{\oint \delta Q}{Q^+} = \frac{T_1 - T_2}{T_1 + T_2}$.

Задача 7.3.6. Точка 1 на диаграмме работы дизеля (см. рис. 7.1 в) соответствует исходному состоянию, при котором цилиндр заполнен воздухом при атмосферном давлении. После адиабатического сжатия (процесс 1–2), открывается вентиль, и в цилиндр под давлением подается жидкое топливо, которое воспламеняется (точка 2) при высокой температуре. Во время горения топлива (процесс 2–3) газ изобарически расширяется. В точке 3 подача топлива прекращается, и происходит

адиабатическое расширение (3-4). В точке 4 открывается выпускной клапан, и давление в цилиндре быстро падает. Определите КПД цикла Дизеля (η_d) и цикла Карно (η_k) в одинаковых температурных пределах: $T_1 = 2000\text{ К}$, $T_2 = 350\text{ К}$, если максимальное и минимальное давление $p_2 = p_3 = 34\text{ атм}$, $p_1 = 0,56\text{ атм}$.

Ответ: $\eta_d = 0,56$, $\eta_k = 0,82$.

Задача 7.3.7. Задан циклический процесс смешанного типа* (рис. 7.13), причем $V_1/V_2 = \varepsilon$, $V_4/V_2 = \tau$, $p_3/p_2 = \lambda$. Определите КПД цикла.

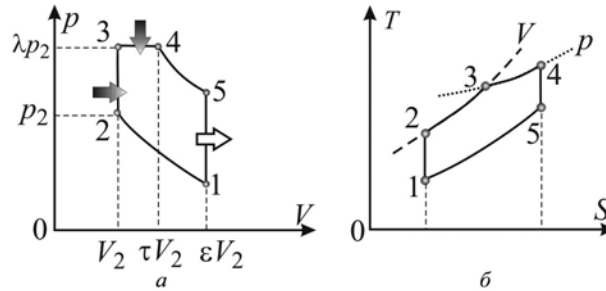


Рис. 7.13. Циклический процесс смешанного типа на P - V (а) и T - S (б) диаграммах.

Ответ: $\eta_p = 1 - \frac{\varepsilon^{1-\gamma} (\lambda \tau^\gamma - 1)}{\gamma \lambda (\tau - 1) + \lambda - 1}$, где γ — отношение

теплоемкостей при постоянном давлении и объеме.

Задача 7.3.8. Двигатель дизеля имеет мощность $N = 200\text{ кВт}$ при расходе топлива $m = 50\text{ кг/час}$. Теплота сгорания $\Delta H_{\text{сгор}} = 40\,000\text{ кДж/кг}$. Определить КПД двигателя η .

Ответ: $\eta = 0,36$.

Задача 7.3.9. В двигателе внутреннего сгорания в качестве топлива используется октан ($M = 114,2\text{ г/моль}$). Энтальпия сгорания октана $\Delta H_{\text{сгор}} = -5474,4\text{ кДж/моль}$. Рабочая температура цилиндра двигателя $T_1 = 2000^\circ\text{С}$, температура на выходе $T_2 = 800^\circ\text{С}$.

* Цикл смешанного типа — это когда часть тепла к газу подводится изохорически, а часть передается при $p = \text{const}$ (для дизелей) или $V = \text{const}$ (для карбюраторных двигателей).

На какую максимальную высоту может подняться автомобиль массой $m_A = 1500$ кг, израсходовав $m_0 = 1$ кг октана?

Ответ: Максимальная величина работы возможна у двигателя, работающего по циклу Карно с КПД $\eta = 1 - T_2/T_1$: работа двигателя $A = \eta Q^+ = (1 - T_2/T_1) |\Delta H_{\text{сгор}}| m_0 / M$ равна работе

$A = m_A g h$ по поднятию автомобиля. Таким образом,

$$h = \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) \frac{|\Delta H_{\text{сгор}}| m_0}{M m_A g} \approx 1,7 \text{ км}.$$

Задача 7.3.10. Найти КПД двигателя, работающего по циклу Эриксона, состоящего из двух изотерм и двух изобар. Рабочим веществом является идеальный газ с показателем адиабаты γ . Максимальные температура и давление T_1 и p_1 , минимальные – T_2 и p_2 .

$$\text{Ответ: } \eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1 + \frac{\gamma}{\gamma - 1} \cdot \frac{T_1 - T_2}{\ln(p_1 / p_2)}}.$$

Задача 7.3.11. Рабочим веществом двигателя, работающего по циклу Ленуара (1–2 – изохорический, 2–3 – адиабатический, 3–1 – изобарический процессы (рис. 7.14а)), является идеальный газ с показателем адиабаты γ . Вычислить КПД двигателя, если известна степень повышения давления $\alpha = p_2 / p_1$.

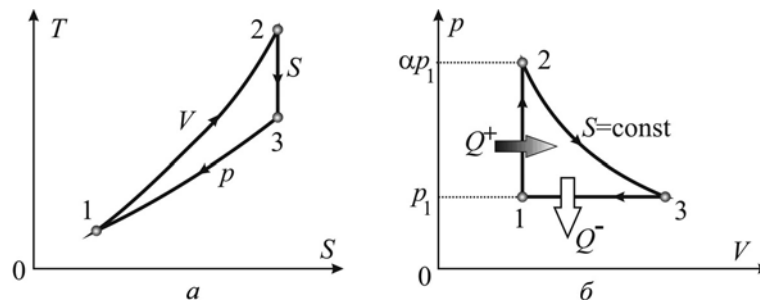


Рис. 7.14. Цикл Ленуара в T - S (а) и P - V (б) диаграммах.

Ответ: $\eta = 1 - \frac{\gamma(\alpha^{1/\gamma} - 1)}{\alpha - 1}$ (см. рис. 7.14 б).

Задача 7.3.12. В исходном состоянии идеальный газ при температуре T_1 занимает объем V_1 . После изохорического охлаждения до температуры T_2 газ изотермически сжимается, и в результате изобарического расширения возвращается в исходное состояние. Что более выгодно для повышения КПД цикла: повышение температуры T_1 на δT или понижение температуры T_2 на ту же величину?

Ответ: $\delta\eta_1 = \frac{B}{T_1} \delta T$, $\delta\eta_2 = \frac{B}{T_2} \delta T$, где $B = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \cdot \frac{T_1 \ln T_1 / T_2}{(T_1 / T_2 - 1)^2 T_2}$;

выгоднее понизить температуру T_2 .

Литература

1. Матвеев А.Н. Молекулярная физика. М: Высшая школа, 1981, §20.
2. Кикоин А.К. Кикоин И.К. Молекулярная физика. 3-е изд. СПб: Лань, 2007, §§79-81.
3. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Т.II. Термодинамика и молекулярная физика. М: Изд-во Наука. 1990, §§30,31.
4. Миронова Г.А., Михеева Л.Ф., Попов В.В. Разработка семинаров по молекулярной физике. М: Изд-во Московского университета, 1988, с.99-109.
5. Миронова Г.А., Брандт Н.Н., Салецкий А.М. Молекулярная физика и термодинамика в вопросах и задачах. М: Физический факультет МГУ, 2010, гл.7.
6. Касандрова О.Н., Матвеев А.Н., Попов В.В. Пособие по решению задач молекулярной физики. М: Изд-во Московского университета, 1974, раздел IV.
7. Иродов И.Е. Задачи по общей физике. 9-е изд. СПб: Лань, 2005, 2.4.

Глава 8

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

8.1. Теоретический материал

Термодинамика имеет многочисленные применения практически во всех областях науки и техники. Исторически сложились два термодинамических пути исследования макроскопических систем: метод циклов и метод термодинамических функций, разработанный Дж. У. Гиббсом (J. W. Gibbs). Метод циклов, требующий искусственных построений при решении практических задач, со временем уступил место методу термодинамических потенциалов, широко распространенному в настоящее время.

Выше термодинамическими параметрами равновесного состояния считались давление p , объем V и температура T , а внутренняя энергия U и энтропия S – некоторыми функциями этих переменных. Однако и U , и S также можно использовать в роли переменных, так как они являются функциями состояния. При этом число независимых параметров остается равным трем (включая N).

Термодинамические потенциалы – это функции с размерностью энергии, зависящие от определенного набора термодинамических параметров, позволяющие найти все термодинамические характеристики системы в виде функций этих параметров. Существует много термодинамических потенциалов. Все они связаны между собой. Термодинамические потенциалы являются функциями состояния, то есть их изменение в любом замкнутом процессе (цикле) равно нулю.

Вспомним, например, механическую потенциальную энергию материальной точки в стационарном поле силы тяжести. Это функция только координат материальной точки, и при выбранном условии нормировки она имеет определенное значение в каждой точке пространства. *В термодинамике число независимых параметров, определяющих состояние системы, равно двум при условии неизменности числа частиц в системе ($N = \text{const}$) или трем (при возможности изменения состава системы).* Поэтому потенциальные функции в термодинамике, называемые термодинамическими потенциалами, являются функциями соответственно или двух, или трех переменных.

Рассмотрим некоторые термодинамические потенциалы (для ряда пар переменных) при условии, что число частиц в системе не изменяется. Термодинамические потенциалы, так же как и механическая потенциальная энергия, при определенном выборе начала отсчета энергии (нормировке) имеют определенное значение при задании соответствующей пары переменных. При переходе в другое состояние, с другими значениями этой пары переменных, изменение потенциала записывается через полный дифференциал.

Являясь функциями состояния, термодинамические потенциалы используются для описания как равновесных (обратимых), так и неравновесных процессов (при этом начальное и конечное состояния считаются равновесными). Параметры состояния для данного термодинамического потенциала, называются *естественными переменными*.

Термодинамические потенциалы для систем с постоянным числом частиц

1. Внутренняя энергия. Из первого и второго начал термодинамики следует, что внутренняя энергия является функцией естественных переменных S и V :

$$dU(S, V) = TdS - pdV. \quad (8.1)$$

Если процесс изохорический ($V = \text{const}$), то $\delta A = pdV = 0$ и теплоту можно рассматривать как функцию состояния, поскольку в этом случае элементарное количество теплоты равно полному дифференциалу внутренней энергии:

$$\delta Q_V = dU. \quad (8.2)$$

2. Энтальпия. Если в изобарическом процессе ($p = \text{const}$) совершается работа по изменению только объема, то первое начало термодинамики можно записать в виде:

$$\delta Q = d(U + pV). \quad (8.3)$$

Функция

$$H = U + pV \quad (8.4)$$

называется *энтальпией*, или *теплосодержанием*, или *тепловой функцией* системы.

Чтобы определить функцией каких переменных является энтальпия, найдем ее полный дифференциал:

$$\begin{aligned} dH = dU + d(pV) &= (TdS - pdV) + pdV + Vdp = \\ &= TdS + Vdp = dH(S, p). \end{aligned}$$

Таким образом, энтальпия H является функцией энтропии S и давления p :

$$dH(S, p) = TdS + Vdp. \quad (8.5)$$

При изобарическом процессе и неизменном числе частиц элементарное количество теплоты δQ , поглощенная системой, является полным дифференциалом (см.(8.5)):

$$dH(S, p) = (TdS)_p = \delta Q_p$$

$$\text{или } \Delta H(S, p) = Q_p \text{ при } \delta A' = 0, \quad (8.6)$$

где $\delta A'$ – полезная работа.

Из (8.6) следует, что для изобарических процессов ($p = \text{const}$):

$$(dH)_p = \nu C_p dT \quad \text{и} \quad \nu C_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p. \quad (8.7)$$

Для химических реакций, происходящих при постоянном давлении, величина $-\Delta H(S, p) = -Q_p$ называется *тепловым эффектом реакции*.

Химическая реакция называется *экзотермической*, если в процессе реакции теплота выделяется, и *эндотермической*, если теплота поглощается.

Правило знаков для энтальпии при образовании химического соединения:

если теплота выделяется (экзотермическая реакция), то $\Delta H < 0$;

если теплота поглощается (эндотермическая реакция), то $\Delta H > 0$.

Вывод. Элементарное количество теплоты выражается либо через полный дифференциал от внутренней энергии при изохорических процессах, либо через полный дифференциал энтальпии в изобарических процессах.

Аналогично вычислению изохорической теплоемкости через производную от внутренней энергии $C_V = (\partial U / \partial T)_V$, изобарическая теплоемкость может быть определена как производная от энтальпии:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p. \quad (8.8)$$

3. Свободная энергия Гельмгольца. На основании первого и второго начал термодинамики элементарная работа термодинамической системы

$$-\delta A = dU - \delta Q = dU - TdS \quad (8.9)$$

в условиях *изотермического процесса* может быть представлена через полный дифференциал

$$-\delta A = d(U - TS) \quad (8.10)$$

функции

$$F = U - TS, \quad (8.11)$$

называемой *свободной энергией Гельмгольца*.

Если при изотермическом процессе свободная энергия уменьшается, то система совершает работу $\delta A > 0$, равную убыли свободной энергии:

$$\delta A_T = -\Delta F = F_1 - F_2. \quad (8.12)$$

Полный дифференциал dF свободной энергии равен

$$\begin{aligned} dF &= dU - d(TS) = (TdS - pdV) - d(TS) = \\ &= -SdT - pdV = dF(T, V). \end{aligned} \quad (8.13)$$

Это означает, что свободная энергия является *потенциалом в естественных переменных (T, V)* .

На основании (8.11) внутренняя энергия может быть представлена как сумма двух слагаемых: $U = F + TS$. В изотермическом обратимом процессе только часть внутренней энергии, равная F , может быть превращена в работу (8.12). Поэтому энергия Гельмгольца получила название *свободной* и является той частью внутренней энергии, которая может быть переведена в работу. Вторая часть, равная TS , не может быть превращена в работу в том же процессе и называется по Гельмгольцу «*связанной энергией*». Свя-

занная энергия равна произведению температуры и энтропии, а следовательно, с молекулярной точки зрения *связанная энергия зависит от хаотического теплового движения частиц* системы.

Свободная энергия аналогична механической потенциальной энергии системы. Рассмотрим упруго деформированную пружину и очень медленный изотермический процесс уменьшения величины деформации. Процесс производится медленно, чтобы его можно было считать обратимым. При этом скорость движения тела и кинетическая энергия близки к нулю. Рассматриваемая система обладает потенциальной энергией деформированной пружины (свободной энергией), которая может быть превращена в работу, и связанной энергией молекулярного движения и межмолекулярного взаимодействия, которая в механике не рассматривается.

4. Потенциал Гиббса. Работа δA , совершаемая системой, может быть связана не только с изменением объема $\delta A_V = p dV$. Все другие виды работы в совокупности называют *полезной* (или *дополнительной*) *работой* $\delta A'$: $\delta A = \delta A_V + \delta A'$. Например, к полезной работе $\delta A'$ относится механическая работа мышцы при изменении формы мышечного волокна. Когда холодно, человек начинает дрожать, и совершаемая мышцами полезная работа преобразуется в тепловую энергию. При наличии нескольких фаз полезной считается работа по созданию поверхности раздела фаз. В химической термодинамике полезная работа является основным видом работы. К полезной работе относится и работа по поляризации диэлектриков в электрическом поле, намагничиванию магнетиков в магнитном поле и др.

Если специально не будет оговорено, то ниже под термином работа будет пониматься только работа при изменении объема.

Для получения еще одного термодинамического потенциала выделим из полной работы δA полезную работу $\delta A'$:

$$\delta A' = \delta A - \delta A_V = \delta A - p dV,$$

где по первому началу $\delta A = \delta Q - dU$.

Для *изобарического* процесса

$$-\delta A' = dU + p dV - \delta Q = d(U + pV) - T dS = dH - T dS.$$

Если процесс *изобарно-изотермический*, то

$$-\delta A' = d(H - TS). \quad (8.14)$$

Термодинамическая функция

$$G = H - TS = U + pV - TS \quad (8.15)$$

называется термодинамическим *потенциалом Гиббса*, или *свободной энергией Гиббса*.

Энергия Гиббса является той частью теплосодержания системы $H = G + TS$, которую система может превратить в полезную работу (8.14) (при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$):

$$\delta A' = -dG. \quad (8.16)$$

Поэтому энергия Гиббса получила название свободной (как и свободная энергия Гельмгольца).

Важно отметить, что в изотермическом процессе изменение свободной энергии Гельмгольца (8.12) равно *полной работе*, а в изобарно-изотермическом процессе изменение потенциала Гиббса (8.16) определяет величину только *полезной работы*.

Находя полный дифференциал от потенциала Гиббса, получаем, что естественными переменными потенциала являются температура и давление:

$$dG = dH - d(TS) = (TdS + Vdp) - d(TS) = -SdT + Vdp. \quad (8.17)$$

Запишем дифференциал энергии Гиббса в виде ($T = \text{const}$):

$$dG(T, P) = dH - TdS. \quad (8.18)$$

При низких температурах, когда вторым членом в (8.18) по сравнению с первым можно пренебречь,

$$dG \approx dH, \quad (8.19)$$

т. е. самопроизвольно могут протекать только *экзотермические реакции*, проходящие с выделением теплоты, когда $dH < 0$.

При высоких температурах можно пренебречь первым членом в (8.18) по сравнению со вторым, тогда

$$dG \approx -TdS, \quad (8.20)$$

т. е. самопроизвольно могут протекать только реакции, сопровождающиеся ростом энтропии $dS > 0$.

Примечание. Выражения для термодинамических потенциалов представляют собой определенные комбинации известных термо-

динамических параметров состояния. Можно ли обойтись без них? Можно. В чем же их преимущество? Отметим некоторые из них.

1. В отличие от теплоты δQ и работы δA , изменение термодинамических потенциалов не зависит от формы пути (процесса).

2. Внутренняя энергия и энтальпия связывают передачу теплоты с изменением температуры термодинамической системы: $dU = C_V dT$ (при $V = \text{const}$) и $dH = C_p dT$ (при $p = \text{const}$).

3. Производные от термодинамических потенциалов также являются функциями состояния, характеристиками термодинамической системы.

4. Особенно удобно использование термодинамических потенциалов при рассмотрении процессов, в которых один из термодинамических потенциалов остается неизменным. К таким процессам относится, например, процесс дросселирования – изоэнтальпийный процесс (см. гл. 11), а равенство потенциалов Гиббса разных фаз вещества определяет условия термодинамического равновесия фаз (см. гл. 12).

5. Термодинамические потенциалы широко используются для описания химических реакций: определения возможности протекания реакции, направления процесса и условий равновесного состояния.

Открытые системы. Химический потенциал

В ряде физических процессов и в большинстве химических реакций число частиц не остается постоянным, а изменяется в ходе реакции. Одним из примеров таких химических реакций является процесс диссоциации.

Так как объем V , энтропия S и внутренняя энергия U являются *аддитивными* величинами, т. е. их значения пропорциональны числу частиц в системе ($V = NV_1$, $S = NS_1$, $U = NU_1$), а давление и температура являются *интенсивными* параметрами, поэтому все термодинамические потенциалы: внутренняя энергия $U(S, V)$, энтальпия $H(S, p) = U + pV$, свободная энергия $F(V, T) = U - TS$ и потенциал Гиббса $G(T, p) = H - TS = U + pV - TS$ также являются аддитивными величинами, пропорциональными числу частиц:

$$\text{внутренняя энергия } U(S, V, N) = N \cdot U_1(S/N, V/N), \quad (8.21)$$

$$\text{энтальпия } H(S, p, N) = N \cdot H_1(S/N, p), \quad (8.22)$$

$$\text{свободная энергия } F(V, T, N) = N \cdot F_1(V/N, T) \quad (8.23)$$

$$\text{потенциал Гиббса } G(T, p, N) = N \cdot G_1(T, p). \quad (8.24)$$

Здесь индекс 1 у всех потенциалов соответствует значению данной функции в пересчете на одну частицу. Заметим, что отдельная частица никакими термодинамическими свойствами не обладает, а речь идет о значении термодинамического параметра, приходящегося в среднем на одну частицу.

Потенциал Гиббса в расчете на одну частицу не зависит от числа частиц: $G_1(T, p) \neq G_1(N)$ (так как зависит только от интенсивных переменных p и T) и называется *химическим потенциалом*.

Для чистого вещества (однокомпонентной системы) химический потенциал равен:

$$\mu = (\partial G / \partial N)_{p, T} = G_1(p, T). \quad (8.25)$$

Таким образом, потенциал Гиббса G линейно связан с химическим потенциалом μ :

$$G(T, p) = N \cdot \mu. \quad (8.26)$$

Химический потенциал является термодинамическим потенциалом открытых систем. Заметим, что химический потенциал может быть определен по изменению любого потенциала при изменении числа частиц:

$$\mu = (\partial U / \partial N)_{S, V} = (\partial H / \partial N)_{S, p} = (\partial F / \partial N)_{T, V} = (\partial G / \partial N)_{p, T}. \quad (8.27)$$

С учетом возможности изменения числа частиц в системе, дифференциалы термодинамических потенциалов в процессе записываются в виде:

$$dU(S, V, N) = TdS - pdV + \mu dN, \quad (8.28)$$

$$dH(S, p) = TdS + Vdp + \mu dN, \quad (8.29)$$

$$dF(V, T) = -SdT - pdV + \mu dN, \quad (8.30)$$

$$dG(T, p) = -SdT + Vdp + \mu dN. \quad (8.31)$$

На практике удобно использовать все термодинамические величины в расчете не на одну частицу, а в расчете на один моль вещества. Тогда молярный химический потенциал равен потенциалу Гиббса для одного моля, а потенциал Гиббса всей системы связан с

числом молей ν и молярным химическим потенциалом μ соотношением:

$$G(p, T) = \nu \cdot \mu. \quad (8.32)$$

Так как химический потенциал – это потенциал Гиббса (нормированный или на одну частицу, или на один моль вещества), который в состоянии равновесия достигает своего минимума и не изменяется ($dG = 0$), то и химический потенциал в состоянии равновесия в любой части системы должен быть одинаков. Таким образом, *состояние термодинамического равновесия открытой системы* (с переменным числом частиц) характеризуется тремя условиями:

$$\left. \begin{array}{l} p = \text{const}, \\ T = \text{const}, \\ \mu = \text{const}. \end{array} \right\} \text{ во всех точках системы.}$$

Химический потенциал является величиной интенсивной, он связан с природой частиц и силами их взаимодействия. С термодинамической точки зрения он равен изменению энергии системы при внесении (или удалении) одной частицы (или одного моля в случае молярного химического потенциала).

Замечание. Существует бесчисленное множество термодинамических функций состояния, так как любая функция от известной термодинамической функции также является термодинамической функцией.

Однако происходящие в природе процессы, а также процессы, используемые для практического применения, чаще всего проводятся или при постоянном давлении и/или при постоянной температуре, и/или в закрытом объеме (то есть при $V = \text{const}$). Поэтому наряду с энтропией термодинамические потенциалы H , F , G имеют огромное значение для описания этих процессов.

Рассмотренные выше термодинамические потенциалы еще называются *характеристическими термодинамическими функциями*, так как их частные производные по естественным переменным равны тем или иным параметрам состояния (см. ниже (8.36)–(8.39)). Термодинамические потенциалы измеряются экспериментально или рассчитываются теоретически для индивидуальных веществ, а полученные данные сводятся в справочники.

Термодинамические потенциалы и параметры равновесного состояния. Соотношения Максвелла

Из математики известно, что полный дифференциал функции $\Phi(x,y)$ двух переменных x и y выражается соотношением

$$d\Phi = Mdx + Ndy, \quad (8.33)$$

где $M(x,y)$ и $N(x,y)$ также функции x и y . Из определения полного дифференциала следует, что

$$M = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x} \right)_y, \quad N = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial y} \right)_x. \quad (8.34)$$

В связи с тем, что дифференциал $d\Phi$ является полным, *перекрестные вторые частные производные* равны друг другу:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y \partial x}. \text{ Поэтому:}$$

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y. \quad (8.35)$$

Сравнивая (8.33) с дифференциалами от термодинамических потенциалов по естественным переменным (8.28)–(8.31), по аналогии с (8.34) получаем *формулы для определения термодинамических параметров равновесного состояния по известным потенциалам при постоянном числе частиц $N=\text{const}$:*

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S; \quad (8.36)$$

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S; \quad (8.37)$$

$$-S = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad -p = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T; \quad (8.38)$$

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T. \quad (8.39)$$

По аналогии с (8.35) имеем четыре равенства между вторыми перекрестными производными, которые называются *соотноше-*

ниями Максвелла, или основными дифференциальными уравнениями термодинамики:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V, \quad (8.40)$$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p} = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S, \quad (8.41)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T, \quad (8.42)$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T. \quad (8.43)$$

Таким образом, *первые частные производные* термодинамических потенциалов по естественным экстенсивным переменным равны (по модулю) интенсивным переменным. Например,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} = T, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = -p, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,p} = \mu.$$

И наоборот, *первые частные производные* термодинамических потенциалов по естественным интенсивным переменным равны (по модулю) экстенсивным переменным. Например,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S,N} = V, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = -S.$$

Вторые частные производные по естественным переменным определяют механические и термодинамические свойства системы. Например,

$$C_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{V,N}.$$

В табл. 8.1 приведены четыре термодинамических потенциала в естественных переменных, их полные дифференциалы и частные производные.

Таблица 8.1.
**Полные дифференциалы и частные производные термодинамических потенциалов
 в естественных переменных**

Параметры	Термодинамические потенциалы			
	$U(S, V)$	$F = U - TS$	$H = U + pV$	$G = U + pV - TS$
Полные дифференциалы	$dU = TdS - pdV$	$dF = -SdT - pdV$	$dH = TdS + Vdp$	$dG = -SdT + Vdp$
$\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}$	$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$ $-p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$	$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$ $p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$	$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p$ $V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$	$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$ $V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$
$\frac{\partial^2}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2}{\partial y \partial x}$	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$	$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$	$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$
$\frac{\partial^2}{\partial x^2}, \frac{\partial^2}{\partial y^2}$	$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V = \frac{T}{C_V}$ $\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S = \frac{1}{V\chi_S}$	$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V = -\frac{C_V}{T}$ $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T = \frac{1}{V\chi_T}$	$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_p = \frac{T}{C_p}$ $\left(\frac{\partial^2 H}{\partial p^2}\right)_S = -V\chi_S$	$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p = -\frac{C_p}{T}$ $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T = -V\chi_T$

Метод термодинамических потенциалов основан на использовании представленных в табл. 8.1 соотношений, устанавливающих связь одних свойств системы с другими ее свойствами*.

Дифференциалы термодинамических функций в p , V , T -переменных

В качестве одной из естественных переменных для внутренней энергии U и энтальпии H служит энтропия S . Однако очень часто в практических применениях вместо энтропии удобнее использовать другую переменную. В частности, для внутренней энергии и энтальпии такой переменной является температура T .

Рассмотрим внутреннюю энергию U как функцию температуры T и объема V . Тогда для дифференциала dU имеем

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV, \quad (8.44)$$

где, по определению, $(\partial U / \partial T)_V = C_V$.

Запишем дифференциал энтропии S в общем виде как функцию тех же переменных T и V :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV. \quad (8.45)$$

Найдем также выражение для dS из первого начала термодинамики, где для dU учтем (8.44):

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} dV = C_V \frac{dT}{T} + \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{p}{T} \right] dV. \quad (8.46)$$

Используем *метод сравнения коэффициентов*, широко применяемый в термодинамике. Сравнивая (8.45) и (8.46), получаем:

* В таблице 8.1 $\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ – изотермическая сжимаемость,

$\chi_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S$ – адиабатическая сжимаемость.

$$\frac{C_V}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V, \quad (8.47)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right]. \quad (8.48)$$

Учитывая соотношение Максвелла (8.42) $(\partial S / \partial V)_T = (\partial p / \partial T)_V$ (8.42), из (8.48) находим выражение для производной

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p. \quad (8.49)$$

Уравнение (8.49) связывает калорическое уравнение состояния, описывающее внутреннюю энергию системы, с термическим уравнением состояния $f(p, V, T) = 0$.

Подставляя (8.49) в соотношение (8.44), для полного дифференциала внутренней энергии в переменных T и V окончательно получаем:

$$dU = C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV, \quad (8.50)$$

а для дифференциала энтропии (8.46):

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV. \quad (8.51)$$

Замечание. Используя соотношение (8.46) находим выражение для теплоты $\delta Q = TdS$:

$$\begin{aligned} \delta Q = dU + pdV &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + pdV = \\ &= C_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV. \end{aligned}$$

Введем обозначение для выражения в квадратных скобках, имеющего размерность давления:

$$p_{in} = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p. \quad (8.52)$$

Тогда элементарная теплота может быть представлена в виде суммы двух слагаемых $\delta Q = \delta Q_V + \delta Q_T$:

$$\delta Q = C_V dT + p_{in} dV. \quad (8.53)$$

Первое слагаемое $\delta Q_V = C_V dT$ – теплота, поглощаемая системой и полностью затрачиваемая на увеличение внутренней энергии при условии, что все виды работ (в том числе и работа по расширению) равны нулю.

Второе слагаемое $\delta Q_T = p_{in} dV$ – *теплота изотермического расширения*, где p_{in} – *внутреннее давление*: p – внешнее давление, $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ – дополнительное давление. Сравнивая (8.53) и (8.51), для p_{in} получаем:

$$p_{in} = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V. \quad (8.54)$$

Уравнение (8.54) справедливо для любых термодинамических систем.

Дополнительное давление

$$p_{in} - p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \quad (8.55)$$

мало по сравнению с внешним давлением p для газов и очень велико для жидкостей и твердых тел. Для двуокиси углерода при нормальных условиях $p_{in} - p = 0,021$ атм, для жидкого метана CH_4 при $T = 25^\circ\text{C}$ $p_{in} \approx 3600$ атм, для жидкого металла, например меди, $p_{in} \approx 350\,000$ атм.

В табл. 8.2 приведены дифференциалы и частные производные термодинамических функций S , U и H в переменных (p, V, T) .

8.2. Задачи с решениями

Задача 8.2.1. Определите изменение энтальпии (теплосодержания) одного моля идеального газа в обратимом адиабатическом процессе при переходе из состояния (V_1, T_1) в состояние (V_2, T_2) .

Таблица 8.2.
Полные дифференциалы и частные производные термодинамических потенциалов S, U и H в переменных p, V, T

Параметры	Термодинамические потенциалы		
	$S(T, V)$	$U(T, V)$	$H(T, p)$
Полные дифференциалы	$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV$	$dU = C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV$	$dH = C_p dT - \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right] dp$
$\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}$	$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right]$	$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V$ $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p$	$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p$ $\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = - \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right]$
$\frac{\partial^2}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2}{\partial y \partial x}$	$T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p$	$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V$	$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = - T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p$

Теплоемкость C_p газа в этом интервале температур постоянна.

Решение

Воспользуемся определением энтальпии:

$$dH = d(U + pV) = (dU + pdV) + Vdp.$$

Так как в адиабатическом процессе $dU + pdV = \delta Q = 0$, то

$$dH = Vdp,$$

$$\Delta H = \int dH = \int Vdp. \quad (8.56)$$

Записывая уравнение адиабатического процесса в p - V параметрах $p = p_1 V_1^\gamma / V^\gamma$ и интегрируя (8.56), находим

$$\Delta H = \int Vd \left(\frac{p_1 V_1^\gamma}{V^\gamma} \right) = \frac{\gamma p_1 V_1^\gamma}{\gamma - 1} \cdot V^{1-\gamma} \Big|_{V_1}^{V_2} = \frac{\gamma p_1 V_1^\gamma}{\gamma - 1} [V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}].$$

Учтем теперь, что для идеального газа, во-первых, $\gamma/(\gamma-1) = C_p/R$ и, во-вторых, из уравнения процесса в T - V параметрах следует $V_2^{1-\gamma}/V_1^{1-\gamma} = T_2/T_1$, а из уравнения состояния — $p_1 V_1 = RT_1$. Таким образом,

$$\Delta H = \frac{\gamma p_1 V_1}{\gamma - 1} [V_2^{1-\gamma}/V_1^{1-\gamma} - 1] = C_p T_1 [T_2/T_1 - 1] = C_p (T_2 - T_1).$$

Для изобарических процессов (не только с идеальными газами) изменение энтальпии также выражается соотношением

$$\Delta H = C_p (T_2 - T_1). \quad (8.57)$$

Поскольку энтальпия является функцией состояния (изменение энтальпии при переходе из состояния 1 в какое-либо состояние 2 не зависит от формы пути), то можно выбрать путь, состоящий из совокупности адиабатического и изобарического процессов. Тогда получим, что для идеального газа изменение энтальпии будет определяться только температурами газа в состояниях 1 и 2: $\Delta H = C_p (T_2 - T_1)$, то есть энтальпия идеального газа изменяется подобно внутренней энергии $\Delta U = C_v (T_2 - T_1)$.

Ответ: $\Delta H = C_p(T_2 - T_1)$.

Задача 8.2.2. Для некоторой термодинамической системы задана свободная энергия в ее естественных переменных:

$$F = C_V T(1 - \ln T) - RT \ln V + \alpha T + \beta, \quad (8.58)$$

где C_V – молярная теплоемкость в изохорическом процессе, α и β – постоянные. Найдите термическое и калорическое уравнения состояния системы.

Решение

Частные производные от свободной энергии позволяют найти выражения для энтропии и давления системы в переменных T, V :

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = C_V \ln T + R \ln V - \alpha, \quad (8.59)$$

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = RT/V. \quad (8.60)$$

Уравнение (8.60) является термическим уравнением состояния. Из соотношений (8.11), (8.58) и (8.59) находим калорическое уравнение состояния:

$$U = F + TS = C_V T + \beta. \quad (8.61)$$

На основании полученных уравнений состояния можно сделать вывод, что термодинамической системой является один моль идеального газа.

Ответ: $pV = RT$, $U = C_V T + \beta$.

Задача 8.2.3. Используя (8.39), получите уравнение Гиббса – Гельмгольца, связывающее энтальпию и потенциал Гиббса

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \bigg|_p = -\frac{H}{T^2}. \quad (8.62)$$

Решение

Из соотношения $G = H - TS$ выразим $-H/T^2$ и используем для энтропии уравнение $-S = (\partial G / \partial T)_p$:

$$-\frac{H}{T^2} = -\frac{G}{T^2} - \frac{S}{T} = -\frac{G}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \Big|_p.$$

Таким образом, мы получили уравнение Гиббса – Гельмгольца.

Замечания. 1. Уравнение Гиббса – Гельмгольца описывает зависимость потенциала Гиббса от температуры.

2. Уравнение Гиббса – Гельмгольца для свободной энергии:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) \Big|_V = -\frac{U}{T^2}. \quad (8.63)$$

3. Уравнение Гиббса – Гельмгольца (8.63) часто используется при анализе процессов, происходящих при $T = \text{const}$ и $V \approx \text{const}$ (например, работа в электрическом и магнитном полях, механические деформации др.). Пусть система переходит из состояния 1 в состояние 2. Используем (8.63) для изменений свободной и внутренней энергий. Учитывая, что при заданных условиях (при постоянстве температуры и объема) $-\Delta F_{V,T} = \Delta A$ и $\Delta U_{V,T} = \Delta Q$, получаем

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta A}{T} \right) \Big|_V = -\frac{\Delta Q}{T^2} \quad \text{или} \quad \Delta A = -\Delta Q + T \left(\frac{\partial \Delta A}{\partial T} \right)_V. \quad (8.64)$$

Задача 8.2.4. Покажите, что для веществ, у которых объем линейно изменяется с температурой, теплоемкость C_p не зависит от давления.

Решение

Выберем параметры (p, T) . Требуется показать, что

$$\left(\partial C_p / \partial p \right)_T = 0. \quad (8.65)$$

Так как $C_p = (T \partial S / \partial T)_p$, условие (8.65) можно записать в виде

$$\left[T \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \right]_T = \left[T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \right]_p = 0. \quad (8.66)$$

Параметры (p, T) являются естественными переменными для потенциала Гиббса, дифференциал которого $dG = -SdT + Vdp$. Ис-

пользуя равенство смешанных производных (8.43):

$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ и условие задачи $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \text{const}$, получаем:

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\right]_p = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(-\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]_p = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0.$$

Откуда следует, что теплоемкость C_p не зависит от давления при $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \text{const}$.

Задача 8.2.5. Получите выражения для дифференциала энтальпии dH и энтропии dS как функции температуры T и давления p .

Решение

Для дифференциала dH в выбранных переменных T и p имеем

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp, \quad (8.67)$$

где $(\partial H / \partial T)_p = C_p$ (см. (8.8)).

Запишем в общем виде дифференциал энтропии как функции тех же переменных T и p :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp. \quad (8.68)$$

Выразим dS из соотношения для дифференциала энтальпии dH в естественных переменных (8.29) с учетом (8.67):

$$dS = \frac{dH}{T} - \frac{V}{T} dp = C_p \frac{dT}{T} + \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - \frac{V}{T} \right] dp. \quad (8.69)$$

Теперь, как и в случае с внутренней энергией, используем *метод сравнения коэффициентов* в уравнениях (8.68) и (8.69). Получаем:

$$\frac{C_p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p,$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \right]. \quad (8.70)$$

Используя соотношение Максвелла (8.43): $\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$,

из (8.70) находим:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V.$$

Подставляя полученное выражение в (8.67), окончательно получаем соотношения в переменных Т и р для полного дифференциала энтальпии:

$$dH = C_p dT - \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right] dp \quad (8.71)$$

и энтропии (8.69):

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp. \quad (8.72)$$

Ответ: $dH = C_p dT - \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right] dp;$

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp.$$

Задача 8.2.6. Используя выражения (8.51) и (8.72) для дифференциала энтропии в переменных (T, V) и (T, p) , найдите связь дифференциальных характеристик: изобарического коэффициента теплового расширения $\alpha_p = (\partial V / \partial T)_p / V$, изотермической сжимаемости $\chi_T = -(\partial V / \partial p)_T / V$, изохорической и изобарической теплоемкостей C_p и C_V . Убедитесь в справедливости полученного соотношения для случая идеального газа.

Решение

Приравнявая дифференциалы энтропии, выраженные через изменения dT , dV (8.51) и dT , dp (8.72), получаем:

$$C_V \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV = C_p \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp$$

и

$$C_p - C_V = T \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \frac{dV}{dT} + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \frac{dp}{dT} \right]. \quad (8.73)$$

Разность теплоемкостей $C_p - C_V$ в изобарическом процессе ($dp = 0$):

$$C_p - C_V = T \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right]. \quad (8.74)$$

Три параметра состояния p , V и T связаны между собой уравнением состояния. Поэтому для частных производных этих переменных используем равенство: $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -1$ и находим $(dp/dT)_V$:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{(\partial V / \partial T)_p}{-(\partial V / \partial p)_T} = \frac{\alpha_p}{\chi_T}, \quad (8.75)$$

где учтено что $\alpha_p = (\partial V / \partial T)_p / V$, $\chi_T = -(\partial V / \partial p)_T / V$.

Из уравнения (8.74) с учетом (8.75) получаем:

$$C_p - C_V = T \frac{\alpha_p}{\chi_T} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = TV \frac{\alpha_p^2}{\chi_T}. \quad (8.76)$$

Соотношение (8.75) можно записать и в другом виде, используя (8.54) $p_{in} = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$:

$$p_{in} = T \frac{\alpha_p}{\chi_T}. \quad (8.77)$$

Соотношение (8.77) позволяет вычислять p_{in} и дополнительное давление $p_{in} - p$, используя экспериментально определяемые коэффициенты теплового расширения α_p и сжимаемости χ_T .

Дифференцируя уравнение состояния $pV = RT$, для одного моля идеального газа получаем:

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T}, \quad (8.78)$$

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{p}. \quad (8.79)$$

Подставляя (8.78) и (8.79) в (8.76), получаем уравнение Майера $C_p - C_V = R$ и таким образом убеждаемся в справедливости (8.76) на примере идеального газа.

Дополнительное давление в идеальном газе отсутствует:

$$p_{in} - p = T \frac{\alpha_p}{\chi_T} - p = 0,$$

и внутреннее давление равно внешнему: $p_{in} = p$.

Ответ: $C_p - C_V = TV\alpha_p^2 / \chi_T$.

Задача 8.2.7. Вода в жидком состоянии сжимается от давления p_1 до давления p_2 при постоянной температуре T . Средние значения коэффициента изотермической сжимаемости χ_T и изобарического коэффициента теплового расширения α_p известны. Определите изменение внутренней энергии ν молей воды в процессе, а также количество подведенной теплоты и работу внешних сил.

Решение

Изменение объема как функции температуры и давления:

$$dV(T, p) = \left(\partial V / \partial T \right)_p dT + \left(\partial V / \partial p \right)_T dp \quad \text{при } dT = 0 \text{ принимает}$$

вид:

$$dV = \left(\partial V / \partial p \right)_T dp = -\langle V \rangle \chi_T dp,$$

где $\langle V \rangle = M\nu / \langle \rho \rangle$, M – молярная масса, $\langle \rho \rangle$ – плотность воды, ν – число молей.

С учетом полученного выражения для dV работа сил давления воды:

$$A = \int p dV = - \int_{p_1}^{p_2} p \langle V \rangle \chi_T dp = - \frac{1}{2} \langle V \rangle \chi_T (p_2^2 - p_1^2).$$

Работа внешних сил:

$$A_{ex} = -A = \frac{1}{2} \langle V \rangle \chi_T (p_2^2 - p_1^2).$$

Изменение внутренней энергии как функции температуры и объема (8.50):

$$dU = C_V dT + [T(\partial p / \partial T)_V - p] dV$$

с учетом выражения для dV при $dT = 0$ принимает вид:

$$dU = [T(\partial p / \partial T)_V - p] (\partial V / \partial p)_T dp.$$

Раскрывая скобки и используя соотношение $(\partial p / \partial T)_V (\partial T / \partial V)_p (\partial V / \partial p)_T = -1$, находим:

$$dU = \left[T \frac{-1}{(\partial T / \partial V)_p} - p (\partial V / \partial p)_T \right] dp = [-T \langle V \rangle \alpha_p + p \langle V \rangle \chi_T] dp.$$

Интегрируя, получаем

$$\begin{aligned} \Delta U &= \int_{p_1}^{p_2} [-T \langle V \rangle \alpha_p + p \langle V \rangle \chi_T] dp = \\ &= -T \langle V \rangle \alpha_p (p_2 - p_1) + \frac{1}{2} \langle V \rangle \chi_T (p_2^2 - p_1^2). \end{aligned}$$

В соответствии с первым началом термодинамики:

$$Q = \Delta U + A = -T \langle V \rangle \alpha_p (p_2 - p_1).$$

Ответ: $A_{ex} = -A = \frac{M v}{2\rho} \chi_T (p_2^2 - p_1^2),$

$$\Delta U = \frac{M v}{2\rho} (p_2 - p_1) [-2T \alpha_p + \chi_T (p_2 + p_1)],$$

$$Q = -\frac{M v}{\rho} T \alpha_p (p_2 - p_1).$$

Задача 8.2.8. Для некоторой термодинамической системы известна свободная энергия $F(T, V)$. Выразите разность теплоемкостей $C_p - C_V$ через производные свободной энергии по ее естественным переменным.

Решение

Используем формулу (8.74): $C_p - C_V = T \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right]$, в

которой давление выразим через первую производную от свободной энергии $p = -(\partial F / \partial V)_T$. Первый множитель в (8.74) принимает вид $(\partial p / \partial T)_V = -\partial^2 F / \partial V \partial T$.

Для преобразования второго множителя в (8.74) используем соотношение $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -1$:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \frac{(\partial p / \partial T)_V}{(\partial p / \partial V)_T} = - \frac{(\partial^2 F / \partial V \partial T)}{(\partial^2 F / \partial V^2)_T}.$$

Таким образом, находим $C_p - C_V = T \frac{(\partial^2 F / \partial T \partial V)^2}{(\partial^2 F / \partial V^2)_T}$.

Ответ: $C_p - C_V = T \left(\partial^2 F / \partial T \partial V \right)^2 / \left(\partial^2 F / \partial V^2 \right)_T$.

Задача 8.2.9. Для одного моля *идеального газа* вычислите термодинамические потенциалы и их зависимость от температуры и давления.

Решение

Внутренняя энергия одного моля идеального газа

$$U(T) = C_V T. \quad (8.80)$$

Энтальпия с учетом уравнения состояния $pV = RT$ и $C_V + R = C_p$:

$$H = U(T) + pV = C_V T + RT = C_p T. \quad (8.81)$$

Внутренняя энергия (8.80) и энтальпия (8.81) идеального газа не зависят от давления и линейно возрастают с ростом температуры (рис. 8.1)

$$U \uparrow \text{ и } H \uparrow \text{ при } T \uparrow. \quad (8.82)$$

Энтропия. За начальное состояние газа примем состояние при условиях $(T^\circ, p^\circ, S^\circ)$. Тогда разность молярных энтропий:

$$\Delta S = S - S^\circ = C_p \ln T / T^\circ - R \ln p / p^\circ. \quad (8.83)$$

Отсюда получаем выражение для энтропии как функции температуры T и давления p :

$$S(T, p) = S^\circ + C_p \ln T - R \ln p, \quad (8.84)$$

где $S^\circ = S^\circ - C_p \ln T^\circ + R \ln p^\circ$ – постоянная величина, не зависящая от изменения температуры и давления, выраженная через параметры состояния при условиях: $S^\circ, T^\circ, p^\circ$.

Свободная энергия

$$F = U - TS = T(C_V - S^\circ + R \ln p / p^\circ) - TC_p \ln T / T^\circ, \quad (8.85)$$

скорость ее изменения с температурой

$$\begin{aligned} \left(\frac{dF(p, T)}{dT} \right)_p &= \left(\frac{d(U - TS)}{dT} \right)_p = C_V - T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p - S = \\ &= (C_V - C_p) - S = -(R + S). \end{aligned}$$

Энергия Гиббса и ее дифференциал (как функции p и T):

$$G(p, T) = H - TS = C_p T - TS,$$

$$dG(p, T) = C_p dT - SdT - TdS$$

в приближении $C_p = \text{const}$ (с учетом выражения (8.84) для энтропии) принимают вид:

$$G(p, T) = H - TS = T(C_p - S^\circ + R \ln p / p^\circ) - C_p T \ln T / T^\circ, \quad (8.86)$$

$$\begin{aligned} dG(p, T) &= C_p dT - SdT - T[C_p d(\ln T) - R d(\ln p)] = \\ &= -SdT + RT d(\ln p). \end{aligned} \quad (8.87)$$

Скорость изменения потенциала Гиббса с температурой (при $p = \text{const}$) определяется только энтропией:

$$\left(\frac{dG(p, T)}{dT} \right)_p = \left(\frac{d(H - TS)}{dT} \right)_p = C_p - T \left(\frac{dS}{dT} \right)_p - S = -S. \quad (8.88)$$

Так как $S > 0$, то при постоянном давлении с ростом температуры свободная энергия F и потенциал Гиббса G уменьшаются (рис. 8.1):

$$F \downarrow \text{ и } G \downarrow \text{ при } T \uparrow. \quad (8.89)$$

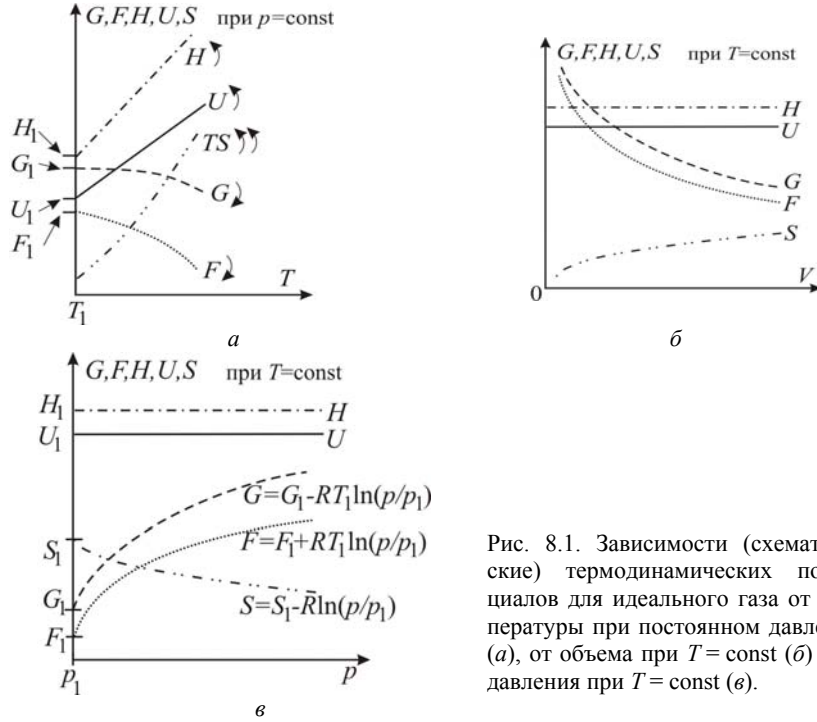


Рис. 8.1. Зависимости (схематические) термодинамических потенциалов для идеального газа от температуры при постоянном давлении (а), от объема при $T = \text{const}$ (б) и от давления при $T = \text{const}$ (в).

Потенциал Гиббса в изотермических процессах (то есть как функция только давления) имеет вид:

$$G(p) = G^{\otimes} + RT \ln p, \quad (8.90)$$

где G^{\otimes} – величина, не зависящая от давления.

Химический потенциал (в расчете на один моль) при неизменной температуре имеет такую же зависимость от давления:

$$\mu(p) = \mu^{\otimes} + RT \ln p, \quad (8.91)$$

где μ^{\otimes} – не зависящая от давления часть химического потенциала.

Энтропийный член TS в (8.86) и (8.85) с увеличением температуры растет быстрее, чем увеличиваются внутренняя энергия и теплосодержание, что свидетельствует о быстром росте числа микросостояний Γ и энтропии $S = k_B \ln \Gamma$. Поэтому с ростом температуры и свободная энергия, и потенциал Гиббса (свободная энтальпия) уменьшаются.

С увеличением объема при постоянной температуре внутренняя энергия и энтальпия не изменяются, так как зависят только от температуры (8.80), (8.81). При этом, как следует из (8.84) при подстановке $p = RT/V$, энтропия растет

$$S(T, V) = S^{\otimes\otimes} + C_V \ln T + R \ln V.$$

Поэтому свободная энергия $F = U - TS$ и потенциал Гиббса $G = H - TS$ при постоянной температуре уменьшаются пропорционально $-TS$.

С увеличением давления при постоянной температуре, внутренняя энергия и энтальпия согласно (8.80) и (8.81) остаются неизменными, энтропия (8.84) уменьшается:

$$S(T, p) = S^{\otimes} + C_p \ln T - R \ln p,$$

а свободная энергия и потенциал Гиббса растут пропорционально TS .

Ответ: $U(T) = C_V T, \quad H = C_p T,$

$$F = T(C_V - S^{\circ} + R \ln p/p^{\circ}) - TC_p \ln T/T^{\circ},$$

$$S(T, p) = S^{\otimes} + C_p \ln T - R \ln p,$$

$$G(p, T) = T(C_p - S^{\circ} + R \ln p/p^{\circ}) - C_p T \ln T/T^{\circ}.$$

Задача 8.2.10. В корпускулярной теории света световой поток описывается как поток частиц – фотонов. Каждый фотон обладает

энергией $\hbar\omega$, импульсом $\hbar\omega/c$ и движется со скоростью света c . В замкнутой полости, стенки которой поддерживаются при постоянной температуре, устанавливается равновесное излучение, называемое *излучением абсолютно черного тела*. Равновесное излучение представляет собой совокупность фотонов (*фотонный газ*), движущихся в полости без столкновения друг с другом, при равенстве числа фотонов поглощаемых стенкой полости и отражающихся от нее. Обладая импульсом, фотон (как и любая частица) при ударе о площадку и последующем отражении от нее оказывает на площадку давление.

1. Покажите, что при изотропном излучении, когда потоки энергии и импульса равномерно распределены по всем направлениям, оказываемое на поверхность полости давление равно одной трети от объемной плотности световой энергии u (энергии, заключенной в единице объема $u = U/V$):

$$p = \frac{1}{3}u. \quad (8.92)$$

Соотношение (8.92) представляет собой калорическое уравнение состояния фотонного газа: $U = 3pV$.

2. Используя термодинамическое равенство (8.49): $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$, получите закон Стефана – Больцмана $u = \sigma T^4$ и термическое уравнение состояния фотонного газа.

Решение

1. Выделим на поверхности замкнутой полости элементарную площадку с бесконечно малой площадью $d\Sigma$ (рис. 8.2а). В течение времени dt о данную площадку могут удариться только фотоны, находящиеся внутри объема, ограниченного полусферой с радиусом cdt . Рассмотрим небольшой объем в виде узкого слоя на поверхности данной сферы (затемнен на рис. 8.2 а), который расположен под углами φ и θ относительно площадки $d\Sigma$.

Скорости фотонов, находящихся в выделенном объеме, направлены изотропно по всем направлениям. На площадку $d\Sigma$ попадут лишь те фотоны, векторы скоростей которых расположены в телесном угле $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$. Отсюда следует, что доля частиц из рассматриваемого объема, движущихся под углом θ к площадке,

составляет $d\Omega/4\pi$. Другими словами, концентрация фотонов $n_{\theta,\varphi}$, движущихся в направлении (θ, φ) , равна

$$n_{\theta,\varphi} = n \frac{d\Omega}{4\pi} = \frac{n}{4\pi} \sin \theta d\theta d\varphi, \quad (8.93)$$

где n – полная концентрация фотонов (одинаковая в любой точке полости).

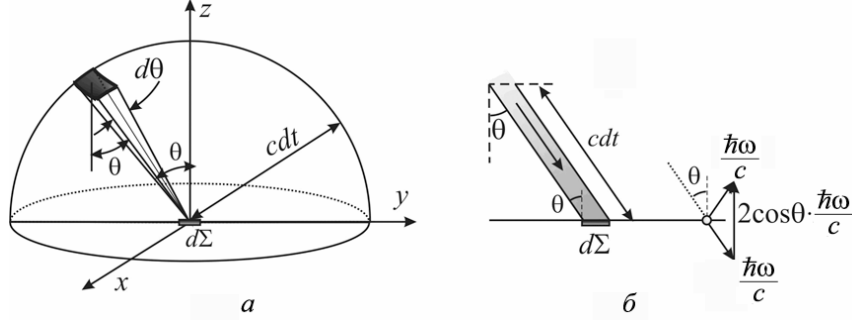


Рис. 8.2. К вычислению числа фотонов, ударяющихся о площадку $d\Sigma$ за время dt , и импульса, передаваемого фотонами площадке.

Рассмотрим поток фотонов к площадке в направлении (θ, φ) (см. рис. 8.2 б). Концентрация этих фотонов описывается формулой (8.93). За время dt площадки достигнут фотоны, находящиеся в объеме

$$dV = d\Sigma \cdot cdt \cos \theta. \quad (8.94)$$

Число фотонов с заданным направлением импульса (θ, φ) , ударяющихся о площадку за время dt :

$$dN_{\theta,\varphi} = n_{\theta,\varphi} dV. \quad (8.95)$$

Каждый из попадающих под углом θ на площадку фотонов упруго отражается и передает площадке импульс, равный по величине изменению импульса фотона

$$2\hbar\omega \cos \theta / c. \quad (8.96)$$

Получаемый площадкой за время dt импульс $dP_{\theta,\varphi}$ от фотонов, имеющих направление движения (θ, φ) , равен

$$dP_{\theta,\varphi} = 2 \frac{\hbar\omega}{c} \cos \theta \cdot dN_{\theta,\varphi}. \quad (8.97)$$

Оказываемое ими давление на площадку

$$dp_{\theta,\varphi} = \frac{dP_{\theta,\varphi}}{dt \cdot d\Sigma}. \quad (8.98)$$

С учетом формул (8.93)–(8.97) выражение (8.98) принимает вид

$$dp_{\theta,\varphi} = \frac{n\hbar\omega}{2\pi} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\varphi. \quad (8.99)$$

Учитывая возможные направления движения фотонов $0 \leq \theta \leq \pi/2$ и $0 \leq \varphi \leq 2\pi$, окончательно получаем

$$p = \int dp_{\theta,\varphi} = \frac{n\hbar\omega}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\varphi = \frac{1}{3} n\hbar\omega. \quad (8.100)$$

Поскольку $n\hbar\omega = u$ – плотность энергии фотонного газа, то соотношение (8.100), записанное в виде (8.92)

$$p = \frac{1}{3} u,$$

представляет собой калорическое уравнение состояния фотонного газа.

(2) Вычислим для фотонного газа производные, входящие в термодинамическое равенство (8.49): $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$.

Из (8.100) получаем $(\partial p / \partial T)_V = (1/3)(\partial u / \partial T)_V$, из определения плотности энергии $u = U/V$ находим $(\partial U / \partial V)_T = u$. Подставляя эти значения в равенство (8.49), получаем

$$u = \frac{1}{3} T \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V - p = \frac{1}{3} T \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V - \frac{1}{3} u$$

или

$$\frac{du}{u} = 4 \frac{dT}{T},$$

интегрируя которое получаем зависимость *плотности энергии равновесного излучения* от температуры:

$$u = \sigma_c T^4. \quad (8.101)$$

Соотношение (8.101) выражает закон Стефана – Больцмана: плотность энергии, испускаемой абсолютно черным телом, пропорциональна четвертой степени абсолютной температуры. Постоянная интегрирования (постоянная закона Стефана – Больцмана) определяется из опыта и вычисляется статистическими методами

$$\sigma_c = 7,64 \cdot 10^{-16} \text{ Дж}/(\text{К}^4 \cdot \text{м}^3). \quad (8.102)$$

Первоначально закон был сформулирован на основании опытных данных, а впоследствии был получен на основании второго начала термодинамики.

Из системы уравнений (8.101), (8.92) получаем *термическое уравнение состояния фотонного газа* (связь двух термодинамических параметров – давления и температуры):

$$p = \frac{1}{3} \sigma_c T^4. \quad (8.103)$$

Замечания

1. В задаче **8.2.10** для простоты расчетов предполагалось, что все фотоны имеют одну и ту же частоту. В действительности фотонный газ представляет собой совокупность фотонов различных частот, но это не изменяет полученных выше уравнений состояния. Следует лишь под плотностью энергии u понимать полную плотность энергии по всем частотам:

$$u = \int_0^{\infty} u_{\omega} d\omega,$$

где u_{ω} – спектральная плотность энергии излучения абсолютно черного тела, которая описывается формулой Планка (рис. 8.3)

$$u_{\omega} = \frac{\hbar \omega^2}{\pi^2 c^3} \frac{1}{\exp[\hbar \omega / (k_B T)] - 1}.$$

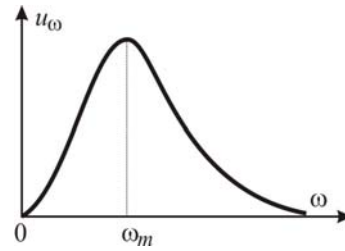


Рис. 8.3. Зависимость от частоты спектральной плотности излучения u_{ω} абсолютно черного тела.

Частота ω_m , соответствующая максимуму спектральной плотности энергии, увеличивается с ростом температуры: $\omega_m \approx 6,5 \cdot 10^{11} \cdot T [\text{радиан/с}]$.

2. Уравнения состояния для фотонного газа и идеального газа (см. задачу 8.2.9) были получены при рассмотрении кинетики движения. Вывести уравнения состояния на основе начал термодинамики нельзя. Их можно получить или эмпирически, или методами статистической физики.

Задача 8.2.11. Зная уравнение состояния для фотонного газа (8.103), определите внутреннюю энергию, энтропию, энтальпию, свободную энергию, потенциал Гиббса как функции объема и температуры и как функции своих естественных переменных.

Решение

Внутренняя энергия фотонного газа. Учитывая связь (8.36) давления и внутренней энергии термодинамической системы $(\partial U / \partial V)_S = -p$, получаем выражение для внутренней энергии фотонного газа, заключенного в объеме V :

$$U(V, T) = \sigma_c T^4 V. \quad (8.104)$$

Энтропия. Используя для полного дифференциала внутренней энергии выражение $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$, из основного уравнения термодинамики равновесных процессов $TdS = dU + pdV$ находим изменение энтропии:

$$dS = \frac{dU + pdV}{T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV. \quad (8.105)$$

Учитывая (8.104), для фотонного газа получаем:

$$dS = \frac{4\sigma_c}{3} (3T^2 V dT + T^3 dV) = \frac{4\sigma_c}{3} (V dT^3 + T^3 dV) = \frac{4\sigma_c}{3} d(T^3 V).$$

Следовательно,

$$S = \frac{4}{3} \sigma_c T^3 V. \quad (8.106)$$

Теперь можно записать формулу для внутренней энергии в естественных переменных:

$$U(V, S) = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{4\sigma_c} \right)^{1/3} S^{4/3} V^{-1/3}. \quad (8.107)$$

Энтальпия:

$$H(T, V) = U + pV = \frac{4}{3} \sigma_c T^4 V \quad (8.108)$$

и

$$H(p, S) = U + pV = \left(\frac{3}{\sigma_c} \right) p^{1/4} S.$$

Свободная энергия:

$$F(T, V) = U - TS = -\frac{1}{3} \sigma_c T^4 V. \quad (8.109)$$

Потенциал Гиббса:

$$G(p, T) = U - TS + pV = 0. \quad (8.110)$$

Что означает равенство нулю потенциала Гиббса для фотонного газа?

Каждый из термодинамических потенциалов имеет два независимых параметра (при постоянном числе частиц). В данном случае две естественные переменные потенциала Гиббса однозначно связаны уравнением состояния (8.103): $p = \frac{1}{3} \sigma_c T^4$, что делает невозможным использование этого потенциала в расчетах.

Ответ: См. формулы (8.104) – (8.110).

8.3. Задачи для самостоятельного решения

Задача 8.3.1. Определите изменение свободной энергии ν молей идеального газа при изотермическом расширении от объема V_1 до объема V_2 при температуре T .

Ответ: $\Delta F = -\Delta A = -\nu RT \ln(V_2 / V_1)$.

Задача 8.3.2. Фторуглерод (перфторметан) CF_4 – углеводород CH_4 (метан), в котором все атомы водорода заменены на атомы фтора (рис.8.4). Бесцветный газ, температура кипения $T_{\text{кип}} = -128^\circ\text{C}$.

Для определения C_V фторуглерода один моль газа подвергают обратимому адиабатическому расширению от объема V_1 до $V_2 = 2V_1$. Температура начального состояния $T_1 = 298,15$ К, конечного $T_2 = 248,44$ К. Чему равна C_V и каково изменение внутренней энергии ΔU и энтальпии ΔH газа?

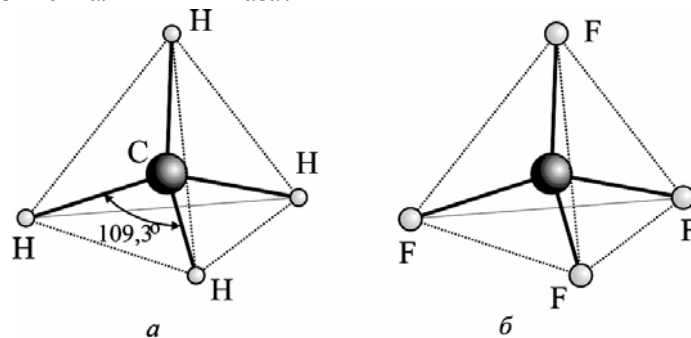


Рис. 8.4. Структура химических связей в молекулах метана (а) и фторуглерода (б).

Ответ: Из уравнения процесса $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$:

$$\gamma - 1 = \frac{\ln(T_1 / T_2)}{\ln(V_2 / V_1)} \quad \text{и} \quad C_V = \frac{R \ln(V_2 / V_1)}{\ln(T_1 / T_2)} = 3,8R \approx 31,6 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}},$$

$$\Delta U = C_V \Delta T = \frac{R \ln(V_2 / V_1)}{\ln(T_1 / T_2)} (T_2 - T_1) \approx -188,9R \approx -1,57 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}},$$

$$\Delta H = C_p \Delta T = (C_V + R) \Delta T = R \left[\frac{\ln(V_2 / V_1)}{\ln(T_1 / T_2)} + 1 \right] (T_2 - T_1) \approx$$

$$\approx -238,6R \approx -1,98 \text{ кДж/моль}.$$

Задача 8.3.3. Для некоторой термодинамической системы известна свободная энергия Гиббса $G(T, p)$. Выразите разность теплоемкостей $C_p - C_V$ через производные потенциала Гиббса по его естественным переменным.

Ответ: Решение аналогично задаче 8.2.8:

$$C_p - C_V = -T \frac{\left(\partial^2 G / \partial T \partial p \right)^2}{\left(\partial^2 G / \partial p^2 \right)_T}.$$

Задача 8.3.4. Известна функциональная зависимость внутренней энергии от энтропии и объема:

$$U = C_V V^{(C_V - C_p)/C_V} \exp \left[\frac{S - S_0}{C_V} \right].$$

Найдите термическое уравнение состояния $p = p(T, V)$ и выражение для энергии $U = U(T, V)$ в параметрах (T, V) .

Ответ: $p = T \frac{C_p - C_V}{V}$, $U = C_V T$. Используйте формулы для определения термодинамических параметров по известному потенциалу $U = U(V, S)$.

Задача 8.3.5. Получите общий вид термического уравнения состояния для системы, внутренняя энергия которой (1) не зависит от объема и (2) зависит от объема по закону $(\partial U / \partial V)_T = a/V^2$, где $a = \text{const}$.

Ответ: (1) $p = T \cdot f(V)$, (2) $p = T \cdot f(V) - a/V^2$, где $f(V)$ – произвольная функция объема.

Задача 8.3.6. Выразите разность удельных (изобарической и изохорической) теплоемкостей $\bar{C}_p - \bar{C}_V$ через коэффициенты теплового расширения α_p и изотермической сжимаемости χ_T при заданных температуре T и плотности вещества ρ .

Ответ: $\bar{C}_p - \bar{C}_V = \frac{T \alpha_p^2}{\rho \chi_T}$. Используйте соотношение

$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ для разности молярных теплоемкостей.

Литература

1. Матвеев А.Н. Молекулярная физика. М: Высшая школа, 1981, §§23, 28.
2. Миронова Г.А., Брандт Н.Н., Салецкий А.М. Молекулярная физика и термодинамика в вопросах и задачах. М: Физический факультет МГУ, 2010, гл.8.

Глава 9

РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ. ЖИДКОСТИ

9.1. Теоретический материал

В модели идеального газа не учитываются взаимодействия между молекулами за исключением абсолютно упругих взаимодействий, необходимых для установления равновесного состояния газа. В реальных газах молекулы притягиваются друг к другу. Это взаимодействие относится к *нековалентным взаимодействиям* и связано с наличием у молекул (и атомов) газа дипольных моментов: *постоянных* или *индуцированных* внешним для молекулы электрическим полем. Диполь-дипольное взаимодействие между молекулами (и атомами), называемое *взаимодействием Ван-дер-Ваальса*, лежит в основе нековалентных взаимодействий. Оно существует между любыми молекулами и атомами в любом веществе и играет определяющую роль. Такая ситуация имеет место в газах и молекулярных жидкостях. Энергия взаимодействия Ван-дер-Ваальса пропорциональна $1/r^6$, где r – расстояние между молекулами.

Между атомами и молекулами возникают в зависимости от расстояния между ними как *силы притяжения*, так и *силы отталкивания*. Силы отталкивания, преобладающие на близких расстояниях, обусловлены кулоновским отталкиванием ядер и электростатическим взаимодействием отрицательно заряженных электронных оболочек.

Взаимодействие молекул удобно характеризовать потенциальной энергией взаимодействующих молекул U как функции расстояния r между их центрами.

Для модели, в рамках которой молекулы являются сферическими, *полная энергия взаимодействия между молекулами* может быть описана потенциалом Леннарда-Джонса:

$$U_{\text{ЛД}} = u_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] = 4u_0 \left[\left(\frac{d}{r} \right)^{12} - \left(\frac{d}{r} \right)^6 \right], \quad (9.1)$$

где r – расстояние между центрами молекул, u_0 – глубина потенциальной ямы, r_0 – равновесное расстояние между частицами, соответствующее минимуму энергии их взаимодействия, называемое

радиусом Ван-дер-Ваальса, $d = r_0 2^{-1/6}$ имеет смысл эффективного диаметра молекул, расстояние на котором энергия взаимодействия равна нулю.

Зависимость $U_{LD}(r)$ представлена на рис. 9.1 а, минимум зависимости находится при расстоянии между молекулами $r_0 = d\sqrt[6]{2}$.

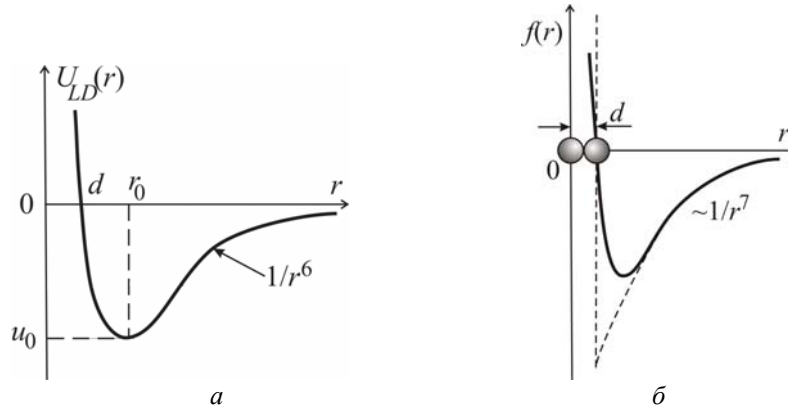


Рис. 9.1. Зависимости полной энергии (а) и силы взаимодействия (б) двух молекул от расстояния между ними.

Из рис. 9.1 видно, что при больших r молекулы притягиваются, что соответствует члену $-(d/r)^6$ в формуле (9.1). Эта зависимость обусловлена силами Ван-дер-Ваальса. На малых расстояниях r молекулы отталкиваются из-за взаимодействия, что соответствует член $+(d/r)^{12}$ в формуле (9.1).

Уравнение Ван-дер-Ваальса. Энергия и силы ван-дер-ваальсовского взаимодействия зависят от конкретного вида молекул, поэтому нельзя получить универсальное уравнение состояния для всех газов. Среди приближенных уравнений состояния широко используется уравнение Ван-дер-Ваальса. Оно наиболее просто учитывает взаимодействия в газе и представляет их в наглядной и конкретной форме. На рис. 9.1 б качественно показана зависимость от расстояния между молекулами реальной силы $f = -\partial U / \partial r$ взаимодействия (сплошная линия) и силы в модели Ван-дер-Ваальса (штриховая линия).

В модели Ван-дер-Ваальса, молекулы газа — абсолютно твердые шарики диаметром d . Силы притяжения молекул достигают наибольшего значения при непосредственном их соприкосновении ($f \rightarrow -f_m$ при $r \rightarrow d$). Силы отталкивания заменяются бесконечно большой упругой силой, возникающей при столкновениях молекул ($f \rightarrow +\infty$ при $r = d$). Модель Ван-дер-Ваальса является хорошим приближением для газов малой плотности.

Силы притяжения препятствуют разлетанию молекул, т.е. вызывают дополнительное давление внутри газа, пропорциональное квадрату концентрации $n^2 \sim (\nu/V)^2$. Наличие дополнительного внутреннего давления приводит к уменьшению внешнего давления, которое необходимо для удержания газа в заданном объеме (давление на стенку уменьшается).

Уравнение состояния реального газа, предложенное Ван-дер-Ваальсом и учитывающее притяжение и отталкивание молекул, имеет следующий вид:

$$\left(p + \nu^2 \frac{a}{V^2}\right)(V - \nu b) = \nu RT. \quad (9.2)$$

В уравнении (9.2) параметр a характеризует силы притяжения; $\nu^2 a/V^2 = p_{\text{доп}}$ — дополнительное давление, возникающее из-за притяжения молекул друг к другу; p — внешнее давление, то есть давление на стенки (измеряемое давление); $\left(p + \nu^2 a/V^2\right) = p_{\text{вн}} = p + p_{\text{доп}}$ — результирующее внутреннее давление в газе. Параметр b учитывает влияние сил отталкивания. Действие сил отталкивания в модели Ван-дер-Ваальса сводится к тому, что молекула не допускает проникновения других молекул в занимаемый ею объем. Поэтому доступным для движения частиц оказывается не весь объем V , а только его часть $(V - \nu b)$, где b имеет смысл объема одного моля газа при плотной упаковке молекул, а ν — число молей газа. Величина νb называется исключенным объемом.

Постоянные Ван-дер-Ваальса a и b различны для разных газов.

Характеристики равновесного состояния газа Ван-дер-Ваальса. Внутренняя энергия ν молей газа Ван-дер-Ваальса, находящегося в объеме V при температуре T :

$$U(T, V) = U_{\text{кин}} + U_{\text{пот}} = \nu C_V T - \nu^2 \frac{a}{V}. \quad (9.3)$$

Заметим, что, в отличие от кинетической энергии $U_{\text{кин}} = \nu C_V T$, потенциальная энергия реального газа $U_{\text{пот}} = -\nu^2 a/V$ не является аддитивной величиной (она не пропорциональна числу молекул).

Выражение (9.3) – калорическое уравнение состояния газа Ван-дер-Ваальса.

Изотермы Ван-дер-Ваальса. Критическая точка. При высоких температурах или больших объемах (разреженный газ), когда кинетическая энергия газа значительно больше потенциальной энергии $U_{\text{кин}} = \nu C_V T \gg \left| \nu^2 a/V \right| = |U_{\text{пот}}|$, газ Ван-дер-Ваальса мож-

но описать как идеальный, так как силы притяжения, учитываемые постоянной a , не играют существенной роли. При этих температурах (см. T_2 на рис. 9.2) изотермы газа Ван-дер-Ваальса (сплошные линии на рис. 9.2) имеют вид изотерм идеального газа. При понижении температуры (см. например, T_1) изотермы газа Ван-дер-Ваальса значительно отличаются от изотерм идеального газа. Они хорошо согласуются с экспериментальными изотермами реального газа всюду, кроме области двухфазных состояний (затемнена на рис. 9.2), где реальная изотерма T_1 , в отличие от изотермы Ван-дер-Ваальса, имеет горизонтальный участок (пунктирная линия).

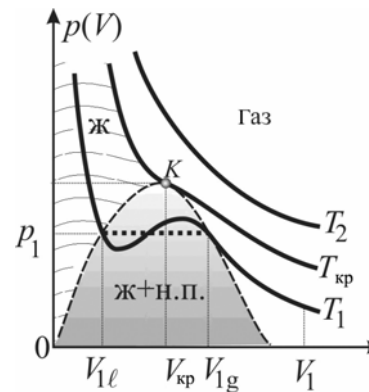


Рис. 9.2. Изотермы газа Ван-дер-Ваальса.

Пусть газ изотермически сжимается из состояния 1, в котором он занимает объем V_1 при температуре T_1 . При достижении объема V_{1g} начинается конденсация газа с образованием жидкости. Конденсация продолжается вплоть до объема $V_{1\ell}$, при котором вся масса газа переходит в жидкое состояние. В области $V_{1\ell} < V < V_{1g}$ газ, называемый *насыщенным паром*, находится в термодинамическом равновесии со своей жидкостью. При попытке изотермически увеличить (или уменьшить) концентрацию паров происходит само-

произвольный процесс конденсации (или дополнительного испарения жидкости), так что давление остается неизменным.

Пограничная изотерма $T_{кр}$, имеющая с областью двухфазных состояний лишь одну общую точку K , называется критической, а точка касания – *критической точкой*. Параметры, соответствующие критическому состоянию, называются критическими: критический объем $V_{кр}$ и критическое давление $p_{кр}$. При температуре выше критической жидкое состояние не реализуется ни при каких давлениях, что служит определением *критической температуры*. Это значит, что при $T > T_{кр}$ газ можно сжать до плотности, во много раз превышающей плотность жидкости, но при этом вещество будет оставаться в газообразном состоянии.

В критической точке различие между жидкостью и газом исчезает, т.е. в этом состоянии жидкость и газ имеют одинаковые физические свойства.

Параметры критического состояния и постоянные Ван-дер-Ваальса связаны друг с другом:

$$\left. \begin{aligned} V_{кр} &= 3b, \\ p_{кр} &= a / (27b^2), \\ T_{кр} &= 8a / (27Rb). \end{aligned} \right\} \quad (9.4)$$

Уравнение состояния для одного моля вещества в **критической точке** (связь критических параметров):

$$p_{кр} V_{кр} = \frac{3}{8} RT_{кр}. \quad (9.5)$$

Вириальное уравнение состояния. Если для идеального газа давление p связано с концентрацией частиц n уравнением состояния $p = nk_B T$, то для реального газа уравнение состояния может быть представлено в виде *вириального уравнения*:

$$p = nk_B T (1 + nB + 2n^2 C + \dots). \quad (9.6)$$

В правой части этого уравнения – бесконечный ряд по степеням концентрации частиц (в случае полимеров – по степеням объемной плотности звеньев n). B и C – второй и третий *вириальные коэффициенты разложения*, не зависящие от концентрации, но являющиеся, в общем случае, функциями температуры. Левая

часть уравнения (9.6) может быть представлена в виде двух слагаемых

$$P = P_{\text{ид}} + P_{\text{вн}},$$

где $p_{\text{ид}} = nk_{\text{B}}T$ – давление в идеальном газе, то есть внешнее давление, производимое на систему частиц;

$$p_{\text{вн}} = B \cdot n^2 k_{\text{B}}T + 2C \cdot n^3 k_{\text{B}}T + \dots \quad (9.7)$$

– *внутреннее давление*, обусловленное наличием межмолекулярных сил притяжения.

Свободная энергия реального газа также может быть представлена в виде двух слагаемых:

$$F = F_{\text{ид}} + F_{\text{вн}}, \quad (9.8)$$

где $F_{\text{ид}}$ – свободная энергия идеального газа, $F_{\text{вн}}$ – вклад взаимодействий в свободную энергию реального газа.

По величине второе слагаемое в (9.8) равно той работе, которую могут совершить изотермически силы когезионного давления* при увеличении объема от V до бесконечно большого (при $V \rightarrow \infty$ силами взаимодействия можно пренебречь):

$$F_{\text{вн}} = \int_V^\infty p_{\text{вн}} dV = \int_0^n p_{\text{вн}} \frac{Ndn}{n^2}. \quad (9.9)$$

В интеграле (9.9) произведена замена пределов интегрирования с учетом того, что $n = N/V$, $dV = -Ndn/n^2$, N – общее число частиц. Поэтому

$$\begin{aligned} F_{\text{вн}} &= \int_0^n \left(B \cdot n^2 k_{\text{B}}T + 2C \cdot n^3 k_{\text{B}}T + \dots \right) \frac{Ndn}{n^2} = \\ &= Nk_{\text{B}}T(nB + n^2C + \dots). \end{aligned} \quad (9.10)$$

Коэффициенты B и C зависят от температуры и вида потенциала взаимодействия $U(r)$.

* Когезия (лат. cohaesus – связанный, сцепленный) – сцепление двух частей одного и того же однородного вещества. Энергия когезии равна работе по разрыву межмолекулярных связей между этими частями. Для жидкости энергия когезии равна работе дополнительного внутреннего давления.

9.2. Задачи с решениями

Задача 9.2.1. В двух сосудах находится по одному молю кислорода при температуре 400 К, объемы сосудов $V_1 = 20 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$ и $V_2 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$. Сравните давления, рассчитанные по модели Ван-дер-Ваальса и по модели идеального газа. Постоянные Ван-дер-Ваальса $a = 0,13 \text{ м}^6 \text{ Па/моль}^2$, $b = 3 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$.

Решение

В соответствии с уравнением (9.2) давление одного моля газа Ван-дер-Ваальса равно

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}. \quad (9.11)$$

В (9.11) отчетливо видна роль постоянных a и b . При больших объемах доминируют силы притяжения. С уменьшением объема возрастает влияние обоих взаимодействий, а при объемах, близких к b , влияние сил отталкивания становится преобладающим. Поэтому давление во втором сосуде может превышать давление идеального газа в тех же условиях.

В первом сосуде давление, рассчитанное по модели идеального газа, равно

$$p_{\text{ид1}} = RT / V_1 \approx 8,31 \cdot 400 / 20 \cdot 10^{-5} \approx 16,6 \cdot 10^6 \text{ Па},$$

а по модели Ван-дер-Ваальса —

$$p_1 = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} = \frac{8,31 \cdot 400}{17 \cdot 10^{-5}} - \frac{0,13}{4 \cdot 10^{-8}} \approx 16,3 \cdot 10^6 \text{ Па},$$

то есть p_1 меньше $p_{\text{ид1}}$ на $0,3 \cdot 10^6 \text{ Па} \approx 3 \text{ атм}$.

Во втором сосуде давление, рассчитанное по модели идеального газа, равно:

$$p_{\text{ид2}} = \frac{RT}{V_2} \approx \frac{8,31 \cdot 400}{5 \cdot 10^{-5}} \approx 66,5 \cdot 10^6 \text{ Па},$$

а по модели газа Ван-дер-Ваальса (9.2) —

$$p_2 = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \approx \frac{8,31 \cdot 400}{2 \cdot 10^{-5}} - \frac{0,13}{25 \cdot 10^{-10}} \approx 114 \cdot 10^6 \text{ Па}.$$

Таким образом, во втором сосуде p_2 больше $p_{ид2}$ на $47,5 \cdot 10^6 \text{ Па} \approx 475 \text{ атм}$.

Итак, давление реального газа может быть больше или меньше давления идеального газа в зависимости от характера межмолекулярных сил, определяемых не только типом молекул, но и расстоянием между молекулами (объемом сосуда).

Ответ: $p_{ид1} \approx 16,6 \cdot 10^6 \text{ Па}$, $p_1 \approx 16,3 \cdot 10^6 \text{ Па}$,

$p_{ид2} \approx 66,5 \cdot 10^6 \text{ Па}$, $p_2 \approx 114 \cdot 10^6 \text{ Па}$.

Задача 9.2.2. Получите выражение для внутренней энергии u молей газа Ван-дер-Ваальса, занимающего объем V при температуре T .

Решение

В отличие от идеального газа, внутренняя энергия реального газа включает в себя как кинетическую составляющую энергии, так и потенциальную составляющую внутренней энергии, связанную с взаимодействием молекул друг с другом.

Кинетическая составляющая складывается из кинетической энергии движения центра масс молекул и энергии вращательного и колебательного движения атомов в каждой молекуле. Поэтому кинетическая составляющая внутренней энергии зависит только от температуры и для реального газа имеет такую же температурную зависимость, как и для идеального: $U_{кин} = U_{кин}(T)$.

Потенциальная энергия обусловлена потенциальными (зависящими от взаимного расположения молекул) силами притяжения f_a . Элементарная работа δA_a сил притяжения при увеличении объема газа на dV связана с работой сил дополнительного давления p_a :

$$\delta A_a = -p_a dV.$$

Знак "минус" означает, что сила и перемещение противоположны по направлению.

Работа сил притяжения приводит к изменению потенциальной энергии $dU_{пот} = -\delta A_a$, которое можно представить как изотермическое изменение внутренней энергии $(dU)_T = dU_{пот} = -\delta A_a = p_a dV$. Отсюда следует:

$$\left(\frac{dU}{dV}\right)_T = p_a \quad \text{или} \quad \left(\frac{dU}{dV}\right)_T = p_{\text{вн}} - p. \quad (9.12)$$

Будем считать, что потенциальная энергия бесконечно удаленных молекул равна нулю и вычислим потенциальную энергию газа в объеме V как работу, которую должны совершить внутренние силы системы, чтобы развести молекулы на бесконечно большие расстояния друг относительно друга. Другими словами, потенциальная энергия есть работа дополнительного давления по расширению объема V до бесконечности:

$$\begin{aligned} U_{\text{пот}} &= \int \delta A_a = \int_V^{\infty} p_{\text{доп}} dV (-1) = \int_V^{\infty} \left(-\frac{v^2 a}{V^2} \right) dV = \\ &= v^2 \frac{a}{V} \Big|_V^{\infty} = -v^2 \frac{a}{V}. \end{aligned} \quad (9.13)$$

Обратим внимание, во-первых, на то, что потенциальная энергия газа Ван-дер-Ваальса всегда отрицательна, возрастает с увеличением объема (по модулю уменьшается) и стремится к нулю при $V \rightarrow \infty$. Это связано с тем, что при увеличении объема реальный газ приближается к идеальному, для которого $U_{\text{пот}} = 0$.

Во-вторых, из (9.13) следует, что

$$\frac{\partial U_{\text{пот}}}{\partial V} = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{v^2 a}{V^2} = p_{\text{доп}},$$

то есть

$$p_{\text{доп}} = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T,$$

а

$$p_{\text{вн}} = p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T. \quad (9.14)$$

Полная внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса:

$$U = U_{\text{кин}}(T) - v^2 \frac{a}{V}.$$

При изохорическом процессе теплоемкость

$$vC_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V = \left(\frac{dU_{\text{кин}}}{dT} \right)_V = v \frac{i}{2} R \quad (9.15)$$

не зависит от температуры. Поэтому кинетическая энергия реального газа, как и идеального, может быть выражена через C_V :

$$U_{\text{кин}} = \nu C_V T.$$

Полная энергия газа Ван-дер-Ваальса (калорическое уравнение состояния) имеет вид:

$$U(T, V) = U_{\text{кин}} + U_{\text{пот}} = \nu C_V T - \nu^2 \frac{a}{V}. \quad (9.16)$$

Ответ: $U(T, V) = \nu C_V T - \nu^2 a / V.$

Задача 9.2.3. Определите изменение внутренней энергии одного моля жидкости при изотермическом расширении от объема $V_{\text{ж}}$ до объема насыщенного пара $V_{\text{нп}} \gg V_{\text{ж}}$ (процесс, эквивалентный испарению). Состояние жидкости описывается уравнением Ван-дер-Ваальса.

Решение

Учитывая, что $V_{\text{нп}} \gg V_{\text{ж}}$, можно положить $V_{\text{нп}} \rightarrow \infty$. Тогда изменение внутренней энергии

$$\Delta U_{\text{исп}} = \int_{V_{\text{ж}}}^{\infty} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV.$$

Используя (9.3), для одного моля имеем $(\partial U / \partial V)_T = a / V^2$.

Окончательно получаем:

$$\Delta U_{\text{исп}} = \int_{V_{\text{ж}}}^{\infty} \frac{a}{V^2} dV = \frac{a}{V_{\text{ж}}}.$$

Таким образом, изменение внутренней энергии жидкости при изотермическом расширении до $V \rightarrow \infty$ равно модулю потенциальной энергии взаимодействия молекул.

Ответ: $\Delta U_{\text{исп}} = a / V_{\text{ж}}.$

Задача 9.2.4. Найдите в переменных (V, T) выражения для энтропии, свободной энергии и потенциала Гиббса одного моля газа Ван-дер-Ваальса.

Решение

По термодинамическому определению энтропии:

$$dS_{\text{В-д-В}} = \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T}(dU + pdV).$$

Используя формулу для внутренней энергии $U = C_V T - a/V$ и выражая p из уравнения состояния, получаем:

$$\begin{aligned} dS_{\text{В-д-В}} &= \frac{1}{T}(dU + pdV) = \frac{1}{T} \left[d \left(C_V T - \frac{a}{V} \right) + \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right) dV \right] = \\ &= C_V d(\ln T) + R d[\ln(V-b)]. \quad (9.17) \end{aligned}$$

Интегрируем (9.17) при условии $C_V = \text{const}$:

$$S_2 - S_1 = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b}. \quad (9.18)$$

Используя стандартное значение энтропии S° , выражение (9.18) можно записать в виде:

$$S(T, V) = S^\circ + C_V \ln T + R \ln(V - b). \quad (9.19)$$

Для внутренней энергии (9.16) одного моля газа получаем:

$$U(T, V) = U^\circ + C_V T - \frac{a}{V}; \quad (9.20)$$

для энтальпии –

$$H = U + pV = H^\circ + C_V T - \frac{2a}{V} + \frac{RTV}{V-b}; \quad (9.21)$$

для свободной энергии-

$$F = U - TS = F^\circ + C_V T(1 - \ln T) - \frac{a}{V} - RT \ln(V - b); \quad (9.22)$$

для потенциала (свободной энергии) Гиббса

$$\begin{aligned} G &= H - TS = \\ &= G^\circ + C_V T(1 - \ln T) - \frac{2a}{V} + \frac{RTV}{V-b} - RT \ln(V - b). \quad (9.23) \end{aligned}$$

Ответ: $S(T, V) = S^\circ + C_V \ln T + R \ln(V - b),$

$$U(T, V) = U^\circ + C_V T - a/V,$$

$$H = H^\circ + C_V T - 2a/V + RTV/(V - b),$$

$$F = F^\circ + C_V T (1 - \ln T) - a/V - RT \ln(V - b),$$

$$G = G^\circ + C_V T (1 - \ln T) - \frac{2a}{V} + \frac{RTV}{(V - b)} - RT \ln(V - b).$$

Задача 9.2.5. Найти уравнение изоэнтропического процесса в (T, V) параметрах для газа Ван-дер-Ваальса.

Решение

В случае изоэнтропического процесса $dS = 0$, поэтому (9.17) принимает вид

$$C_V \ln T + R \ln(V - b) = \text{const}.$$

Отсюда находим уравнение изоэнтропического (обратимого адиабатического) процесса для газа Ван-дер-Ваальса:

$$T(V - b)^{R/C_V} = \text{const}.$$

Для идеального газа уравнение изоэнтропического процесса $TV^{R/C_V} = \text{const}$.

Ответ: $T(V - b)^{R/C_V} = \text{const}$.

Задача 9.2.6. При постоянной температуре T газ обратимо расширяется от объема V_1 до объема V_2 . Какую работу совершает: (1) идеальный газ и (2) газ Ван-дер-Ваальса? Вся ли теплота, получаемая газом извне, идет на совершение работы? Постоянные Ван-дер-Ваальса a и b , число молей ν .

Решение

При $T = \text{const}$ идеальный газ совершает работу $\Delta A_{T, \text{ид}} = \nu RT \ln(V_2 / V_1)$ только за счет поступающей извне теплоты, так как $U = \nu C_V T$ и $\Delta U = 0$, то $\Delta A_{T, \text{ид}} = \Delta Q - \Delta U = \Delta Q$.

Изотермическую работу газа Ван-дер-Ваальса вычислим как изменение свободной энергии (9.22):

$$A_{T, \text{В-д-В}} = -\Delta F_T = \frac{a\nu^2}{V_2} - \frac{a\nu^2}{V_1} + \nu RT \ln \frac{(V_2 - \nu b)}{(V_1 - \nu b)}.$$

При этом изменение внутренней энергии (9.20) и получаемая теплота $Q_{\text{В-д-В}} = T(S_2 - S_1)$ равны соответственно:

$$\Delta U_{T, \text{В-д-В}} = -\frac{av^2}{V_2} + \frac{av^2}{V_1} > 0,$$

$$Q_{\text{В-д-В}} = \nu RT \ln \frac{(V_2 - \nu b)}{(V_1 - \nu b)} > 0.$$

Таким образом, в изотермическом обратимом процессе только часть получаемой газом Ван-дер-Ваальса теплоты идет на совершение работы, а другая часть идет на увеличение внутренней энергии газа:

$$A_{T, \text{В-д-В}} = Q - \Delta U = \nu RT \ln \frac{(V_2 - \nu b)}{(V_1 - \nu b)} - \left[\frac{av^2}{V} + \frac{av^2}{V_{21}} \right].$$

Ответ: $A_{T, \text{В-д-В}} = \nu RT \ln \frac{(V_2 - \nu b)}{(V_1 - \nu b)} - \left[\frac{av^2}{V} + \frac{av^2}{V_{21}} \right] = Q - \Delta U,$

$$A_{T, \text{ид}} = \nu RT \ln(V_2 / V_1) = Q.$$

Задача 9.2.7. Определить изобарический коэффициент теплового расширения и изотермический коэффициент сжимаемости для газа Ван-дер-Ваальса.

Решение

По определению, коэффициент теплового расширения равен

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (9.24)$$

Дифференцируя уравнение Ван-дер-Ваальса (9.2) по температуре при постоянном давлении, находим:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{V^3 R (V - b)}{V^3 RT - 2a(V - b)^2}. \quad (9.25)$$

Подставляя (9.25) в (9.24), получаем:

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT} \right)_p = \frac{V^2 R (V - b)}{V^3 RT - 2a(V - b)^2}. \quad (9.26)$$

Если $a \rightarrow 0$ и $b \rightarrow 0$, то $\alpha \rightarrow 1/T$, что согласуется с формулой для коэффициента теплового расширения идеального газа.

Аналогично находим изотермический коэффициент сжимаемо-

сти $\chi_T = -(1/V)(\partial V/\partial p)_T$. Сначала, дифференцируя уравнение (9.2), определяем

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

затем вычисляем коэффициент изотермической сжимаемости:

$$\chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \left[\frac{RTV}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^2}\right]^{-1} = \frac{V^2(V-b)^2}{RTV^3 - 2a(V-b)^2}. \quad (9.27)$$

Ответ: $\alpha_p = \frac{1}{V}\left(\frac{dV}{dT}\right)_p = \frac{V^2 R(V-b)}{V^3 RT - 2a(V-b)^2},$

$$\chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{V^2(V-b)^2}{RTV^3 - 2a(V-b)^2}.$$

Задача 9.2.8. Найти значение разности молярных теплоемкостей $C_p - C_V$ для газа Ван-дер-Ваальса. Постоянные a и b считать известными.

Решение

По определению теплоемкости и с учетом первого начала термодинамики:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{dU + pdV}{dT}. \quad (9.28)$$

Поскольку для реального газа внутренняя энергия $U(T, V)$ зависит от двух параметров состояния, то полный дифференциал dU в (9.28) равен

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV.$$

Используя (9.16), для внутренней энергии одного моля находим

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2}$$

и

$$dU(T, V) = C_V dT + \frac{a}{V^2} dV. \quad (9.29)$$

Для теплоемкости (9.28) в изобарическом процессе с учетом (9.29), получаем:

$$C_p = C_V + \left(p + \frac{a}{V^2} \right) \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

Производная $(\partial V / \partial T)_p$ вычислена в задаче 9.2.7:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = V \alpha_p = \frac{V^3 R (V - b)}{V^3 R T - 2a(V - b)^2}.$$

Находим давление из уравнения состояния (9.2) и окончательно получаем:

$$\begin{aligned} C_p - C_V &= \left(\frac{RT}{V - b} \right) \cdot \left[\frac{V^3 R (V - b)}{V^3 R T - 2a(V - b)^2} \right] = \\ &= \frac{R}{1 - \frac{2a(V - b)^2}{V^3 R T}}. \end{aligned} \quad (9.30)$$

Правильность полученного выражения можно проверить, приравняв постоянные a и b нулю. Тогда разность $C_p - C_V = R$, что соответствует идеальному газу.

$$\text{Ответ: } C_p - C_V = \frac{R}{1 - \frac{2a(V - b)^2}{V^3 R T}}.$$

Задача 9.2.9. На сколько отличаются C_p и C_V для воды при 25°C и атмосферном давлении? На сколько отличаются изменения внутренней энергии и энтальпии одного моля воды при изобарическом понижении температуры до 10°C? Для воды в этой области температур $C_V = 75,2 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$, $\alpha_p = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$, $\chi_T = 4,6 \cdot 10^{-5} \text{ атм}^{-1}$.

Решение

Используем соотношение $C_p - C_V = TV \alpha_p^2 / \chi_T$, где $V = M / \rho$ – объем одного моля воды, $M = 18 \text{ г/моль}$ – молярная масса,

$\rho = 1 \text{ г/см}^3$ – плотность воды. Получаем

$$\begin{aligned} C_p - C_V &= TV \frac{\alpha_p^2}{\chi_T} = T \frac{M}{\rho} \frac{\alpha_p^2}{\chi_T} = \\ &= 298 \frac{18 \cdot 10^{-3}}{10^3} \frac{(2,1 \cdot 10^{-4})^2}{4,6 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-5}} = 0,51 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}. \end{aligned}$$

Относительная разность $(C_p - C_V)/C_V \approx 0,51/75,2 \approx 0,7\%$.

Поскольку процесс изобарический, то $dH_p = C_p dT$ и

$$\Delta H_p = C_p \Delta T = \left[C_V + T \frac{M}{\rho} \frac{\alpha_p^2}{\chi_T} \right] \Delta T \approx [75,2 + 0,51] \cdot 15 \approx 1140 \text{ Дж}.$$

Так как $H = U + pV$, то при изобарическом процессе $\Delta U_p = \Delta H_p - p \Delta V_p = C_p \Delta T - p (\partial V / \partial T)_p \Delta T$. С учетом того, что $\alpha_p = (1/V)(\partial V / \partial T)_p$, окончательно получаем:

$$\begin{aligned} \Delta U_p &= C_p \Delta T + pV \alpha_p \Delta T = [C_p - pV \alpha_p] \Delta T = \\ &= \left[75,2 - 10^5 \frac{18 \cdot 10^{-3}}{10^3} 2,1 \cdot 10^{-4} \right] \cdot 15 \approx 1130 \text{ Дж}. \end{aligned}$$

Ответ: $C_p - C_V = T \frac{M}{\rho} \frac{\alpha_p^2}{\chi_T} = 0,51 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)},$

$$\Delta H_p = \left[C_V + T \frac{M}{\rho} \frac{\alpha_p^2}{\chi_T} \right] \Delta T \approx 1140 \text{ Дж},$$

$$\Delta U_p = [C_p - pV \alpha_p] \Delta T \approx 1130 \text{ Дж}.$$

Задача 9.2.10. Определить постоянные Ван-дер-Ваальса a и b , если известны значения критической температуры $T_{\text{кр}}$ и критического объема $V_{\text{кр}}$ для одного моля вещества. Найти уравнение состояния газа Ван-дер-Ваальса в критической точке и определить критическое давление.

Решение

Для нахождения связи между постоянными Ван-дер-Ваальса и параметрами критического состояния запишем уравнение Ван-дер-Ваальса (9.2) для одного моля в виде степенной функции относительно объема:

$$V^3 - \left(\frac{RT}{p} + b \right) V^2 + \frac{a}{p} V - \frac{ab}{p} = 0. \quad (9.31)$$

Так как (9.31) – уравнение третьей степени относительно объема, то при фиксированных давлении и температуре $T < T_{\text{кр}}$ существуют три состояния с разными объемами. Например, температуре T_1 и давлению p_1 (рис. 9.2) соответствуют объемы V_{1g} , $V_{1\text{нп}}$ и $V_{1\ell}$. При давлении $P_{\text{кр}}$ и температуре $T_{\text{кр}}$ уравнение (9.31) описывает одно критическое состояние, т.е. имеет три равных действительных корня $V_{\text{кр}}$ и, следовательно, может быть переписано в виде

$$(V - V_{\text{кр}})^3 = 0,$$

или

$$V^3 - 3V^2V_{\text{кр}} + 3VV_{\text{кр}}^2 - V_{\text{кр}}^3 = 0. \quad (9.32)$$

Приравнявая коэффициенты при одинаковых степенях V в (9.31) и (9.32), получаем систему уравнений:

$$\left. \begin{aligned} (RT_{\text{кр}} / p_{\text{кр}}) + b &= 3V_{\text{кр}} \\ a / p_{\text{кр}} &= 3V_{\text{кр}}^2 \\ ab / p_{\text{кр}} &= V_{\text{кр}}^3 \end{aligned} \right\}$$

Решая эту систему, находим:

$$\left. \begin{aligned} b &= V_{\text{кр}} / 3 \\ a &= \frac{9}{8} RT_{\text{кр}} V_{\text{кр}} \end{aligned} \right\} \quad (9.33)$$

и связь критических параметров (уравнение критического состояния для одного моля вещества):

$$p_{\text{кр}} V_{\text{кр}} = \frac{3}{8} RT_{\text{кр}}. \quad (9.34)$$

Примечательно, что уравнение (9.34) отличается от уравнения состояния моля идеального газа только коэффициентом $3/8$.

Если известны постоянные Ван-дер-Ваальса, то из (9.33) и (9.34) можно определить критические параметры для одного моля:

$$\left. \begin{aligned} V_{\text{кр}} &= 3b \\ p_{\text{кр}} &= a / (27b^2) \\ T_{\text{кр}} &= 8a / (27Rb). \end{aligned} \right\} \quad (9.35)$$

Замечание. Для решения этой задачи можно воспользоваться тем, что критическая точка является точкой перегиба изотермы Ван-дер-Ваальса, в которой первая $(\partial P / \partial V)_T$ и вторая $(\partial^2 P / \partial V^2)_T$ (см. уравнение (9.2)) обращаются в нуль:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \Big|_{\text{кр}} &= -\frac{RT_{\text{кр}}}{(V_{\text{кр}} - b)^2} + \frac{2a}{V_{\text{кр}}^3} = 0 \\ \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_T \Big|_{\text{кр}} &= \frac{2RT_{\text{кр}}}{(V_{\text{кр}} - b)^3} - \frac{6a}{V_{\text{кр}}^4} = 0. \end{aligned} \right\} \quad (9.36)$$

Решая систему уравнений (9.36), приходим к такому же результату (9.35).

$$\text{Ответ: } b = \frac{V_{\text{кр}}}{3}, \quad a = \frac{9}{8} RT_{\text{кр}} V_{\text{кр}}, \quad p_{\text{кр}} V_{\text{кр}} = \frac{3}{8} RT_{\text{кр}}, \quad p_{\text{кр}} = \frac{a}{27b^2}.$$

Задача 9.2.11. Определите плотность воды $\rho_{\text{кр}}$ в критическом состоянии, если постоянные Ван-дер-Ваальса известны: $a = 0,545 \text{ Па} \cdot \text{м}^6 / \text{моль}^2$, $b = 3,1 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 / \text{моль}$.

Решение

Плотность моля воды в критическом состоянии равна $\rho_{\text{кр}} = M / V_{\text{кр}} = M / 3b$, где M – молярная масса воды. Подставляя численные значения, получаем:

$$\rho_{\text{кр}} = \frac{M}{3b} = \frac{18 \cdot 10^{-3}}{3 \cdot 3,1 \cdot 10^{-5}} = 190 \text{ кг/м}^3.$$

Плотность воды при нормальных условиях равна 1000 кг/м^3 . Таким образом, плотность воды в критическом состоянии более чем в 5 раз меньше плотности воды при нормальных условиях.

Сравним некоторые характеристики:

объем моля плотноупакованного газа Ван-дер-Ваальса
 $b = 31 \text{ см}^3 / \text{моль}$;

объем моля в критическом состоянии $V_{\text{кр}} = 3b = 93 \text{ см}^3 / \text{моль}$;

объем моля воды в жидком состоянии при нормальных условиях $\frac{M}{\rho} = \frac{18 \text{ г/моль}}{1 \text{ г/см}^3} = 18 \text{ см}^3 / \text{моль}$.

Ответ: $\rho_{\text{кр}} = \frac{M}{3b} = 190 \text{ кг/м}^3$.

Задача 9.2.12. Какую часть объема запаянной трубки (рис. 9.3а) должен занимать эфир в жидком состоянии при температуре $T = 300 \text{ К}$, чтобы при достижении критической температуры $T_{\text{кр}} = 467 \text{ К}$ трубка была заполнена эфиром* в критическом состоянии. Молярная масса эфира $M = 74 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$, критическое давление $p_{\text{кр}} = 35,6 \cdot 10^5 \text{ Па}$. При 300 К плотность эфира $\rho = 710 \text{ кг/м}^3$. Массой паров эфира над жидкостью пренебречь.

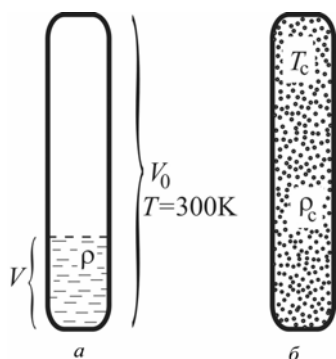


Рис. 9.3. Часть V/V_0 объема V_0 трубки занимает эфир в жидком состоянии при $T = 300 \text{ К}$ (а). В критическом состоянии эфир занимает весь объем V_0 трубки (б).

Решение

Из уравнения критического состояния эфира $p_{\text{кр}} V_{\text{v,кр}} = (3/8) \nu R T_{\text{кр}}$, где критический объем по условию задачи равен объему трубки V_0 , находим число молей эфира:

$$\nu = \frac{8 p_{\text{кр}} V_0}{3 R T_{\text{кр}}} . \quad (9.37)$$

С другой стороны, количество молей вещества ν определяет массу m и объем V , занимаемый эфиром при начальной температуре 300 К :

$$\nu = \frac{m}{M} = \frac{\rho V}{M} . \quad (9.38)$$

* Эфир – соединение с общей формулой $\text{R}-\text{O}-\text{R}'$, где R и R' – углеводородные радикалы; например, диэтиловый эфир – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$.

Приравнявая (9.37) и (9.38), получаем:

$$\frac{V}{V_0} = \frac{8}{3} \frac{Mp_{\text{кр}}}{\rho RT_{\text{кр}}} \approx 0,25.$$

Следовательно, для полного заполнения трубки эфиром в критическом состоянии необходимо при $T = 300$ К заполнить только ее четвертую часть.

Ответ: $\frac{V}{V_0} = \frac{8}{3} \frac{Mp_{\text{кр}}}{\rho RT_{\text{кр}}} \approx 0,25.$

Задача 9.2.13. Азот, масса которого равна $7 \cdot 10^{-3}$ кг, расширяется в пустоту (*процесс Гей-Люссака*) от объема $V_1 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ до объема $V_2 = 0,05 \text{ м}^3$ (рис. 9.4). Известны критические параметры азота: критический объем $V_{\text{кр}} = 12 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$ и критическая температура $T_{\text{кр}} = 126$ К. Определить изменение температуры азота, считая, что во время расширения теплообмена с внешней средой не происходит, а газ подчиняется уравнению Ван-дер-Ваальса. Сравните с изменением температуры для идеального газа.



Рис. 9.4. Слева от перегородки в сосуде находится газ. После удаления перегородки газ расширяется в пустоту от объема V_1 до объема V_2 . Сосуд окружен адиабатической оболочкой.

Решение

Поскольку нет теплообмена ($\Delta Q = 0$) и расширение происходит в пустоту (внешняя работа по расширению $A = 0$), то, согласно первому началу термодинамики, должна сохраняться внутренняя энергия газа:

$$U_1(V_1, T_1) = U_2(V_2, T_2). \quad (9.39)$$

С учетом формулы $U = \nu C_V T - \nu^2 a / V$ для внутренней энергии газа Ван-дер-Ваальса, где C_V – молярная теплоемкость азота, соотношение (9.39) приводится к виду:

$$\nu C_V T_1 - \nu^2 \frac{a}{V_1} = \nu C_V T_2 - \nu^2 \frac{a}{V_2}.$$

Отсюда находим

$$\Delta T = T_2 - T_1 = \nu \frac{a}{C_V} \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right). \quad (9.40)$$

Так как $V_2 > V_1$, то $\Delta T < 0$, то есть газ охлаждается.

Охлаждение происходит потому, что при расширении газ совершает работу против сил сцепления (притяжения) молекул (сил внутреннего давления). Работа совершается за счет уменьшения энергии теплового хаотического движения.

Постоянную a можно выразить через заданные критические параметры с помощью соотношения $a = (9/8) RT_{\text{кр}} V_{\text{кр}}$ (9.33). Полагая для азота (как двухатомного газа) $C_V = 5R/2$, окончательно для изменения температуры получаем:

$$\Delta T = \nu \frac{9 \cdot 2 RT_{\text{кр}} V_{\text{кр}}}{8 \cdot 5R} \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) = \frac{9}{20} \nu T_{\text{кр}} V_{\text{кр}} \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) \approx -0,3 \text{ К}.$$

Замечания 1. В процессе Гей-Люссака температура газа Ван-дер-Ваальса всегда понижается, так как работа сил отталкивания не входит в потенциальную энергию газа.

2. Температура идеального газа в процессе Гей-Люссака не меняется $\Delta T_{\text{ид}} = 0$, так как его внутренняя энергия $U = U(T)$ не зависит от объема.

Ответ: $\Delta T = \frac{9}{20} \nu T_{\text{кр}} V_{\text{кр}} \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) \approx -0,3 \text{ К}.$ Для идеального

газа $\Delta T_{\text{ид}} = 0$.

Задача 9.2.14. Определите значения вириальных коэффициентов для газа Ван-дер-Ваальса. Параметры a и b уравнения Ван-дер-Ваальса считать известными.

Решение

Для газа Ван-дер-Ваальса уравнение состояния

$$\left(p + \nu^2 \frac{a}{V^2} \right) (V - \nu b) = \nu RT$$

можно переписать в виде

$$\left(p + a_1 n^2\right) \left(\frac{1}{n} - b_1\right) = k_B T, \quad (9.41)$$

где $v = \frac{N}{N_A}$, $V = \frac{N}{n}$, $b_1 = \frac{b}{N_A}$ и $a_1 = \frac{a}{N_A^2}$.

Здесь b_1 учитывает бесконечно большие силы отталкивания, не допускающие сближения молекул-шариков на расстояния меньше их диаметра. Коэффициент b_1 равен учетверенному собственному объему молекулы газа (w_0): $b_1 = 4w_0$.

Величина $p = a_1 n^2$ имеет смысл *дополнительного когезионного давления*, обусловленного силами взаимного притяжения молекул.

Перепишем (9.41) в виде $p = \frac{nk_B T}{1 - nb_1} - a_1 n^2$ и учтем, что $\frac{1}{1 - nb_1}$

можно представить как сумму геометрической прогрессии:

$$\frac{1}{1 - nb_1} = \sum_{i=0}^{\infty} (nb_1)^i = 1 + nb_1 + (nb_1)^2 + \dots$$

Тогда

$$p = nk_B T \left[1 + n \left(b_1 - \frac{a_1}{k_B T} \right) + n^2 b_1^2 + \dots \right]. \quad (9.42)$$

Сравнивая (9.42) и (9.41), находим, что

$$B = b_1 - \frac{a_1}{k_B T} \quad \text{и} \quad 2C = b_1^2. \quad (9.43)$$

Для других моделей вириальные коэффициенты имеют иной вид.

Для всех моделей при понижении температуры величина B уменьшается и при некоторой температуре θ обращается в нуль (в модели Ван-дер-Ваальса – при $\theta = \frac{a_1}{k_B b_1}$). При $T < \theta$ коэффициент – отрицательный. Значение температуры, при которой второй вириальный коэффициент равен нулю, называется *θ -температурой Флори*.

Ответ: $B = b_1 - \frac{a_1}{k_B T} = \frac{b}{N_A} - \frac{a}{N_A^2 k_B T}$ и $2C = b_1^2 = \frac{b^2}{N_A^2}$.

9.3. Задачи для самостоятельного решения

Задача 9.3.1. Один моль газа находится в адиабатической оболочке при температуре T_1 . Определите изменение энтропии газа при его расширении в пустоту от объема V_1 до объема V_2 , используя (1) модель идеального газа и (2) модель газа Ван-дер-Ваальса (a и b – постоянные уравнения Ван-дер-Ваальса, $C_V = \text{const}$).

Ответ: $\Delta S_{(1)} = R \ln \frac{V_2}{V_1}$,

$$\Delta S_{(2)} = C_V \ln \left[1 + \frac{a}{C_V T_1} \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) \right] + R \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b}.$$

Задача 9.3.2. Два сосуда с объемами V_1 и V_2 соединены трубкой с краном (рис. 9.5). В каждом из них при закрытом кране находится по одному молю одного и того же газа Ван-дер-Ваальса. До открытия крана температура газа в обоих сосудах была равна T_0 .

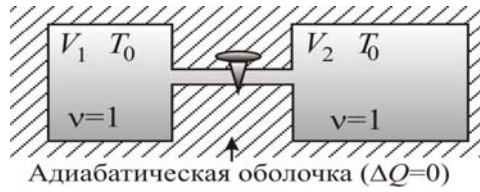


Рис. 9.5. Два сосуда, соединенные трубкой с краном.

Изменится ли температура, если открыть кран? Если да, то насколько? Определить давление газа после открытия крана. Стенки сосудов и соединяющей их трубки считать адиабатическими, а теплоемкость C_V – не зависящей от температуры. Объемом трубки пренебречь.

Ответ:

$$\Delta T = -\frac{a(V_2 - V_1)^2}{2C_V V_1 V_2 (V_1 + V_2)} < 0, \quad p = \frac{2RT}{V_1 + V_2 - 2b} - \frac{4a}{(V_1 + V_2)^2}.$$

При $V_1 = V_2$ изменения температуры не происходит ($\Delta T = 0$), так как не изменяется среднее расстояние между молекулами и, таким образом наряду с полной энергией остается неизменной и потенциальная энергия. В результате не меняется кинетическая энергия, а, следовательно, и температура.

Задача 9.3.3. Термическим уравнением состояния для моля реального газа является уравнение Бертло:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{TV^2}.$$

Определите внутреннюю энергию и $C_p - C_V$ для данного газа.

Ответ: $U = C_V T - \frac{2a}{TV} + U_0,$

$$C_p - C_V = R \frac{\left[1 + a(V-b)/(RT^2V^2)\right]^2}{\left[1 - 2a(V-b)^2/(RT^2V^3)\right]}.$$

Задача 9.3.4. Термическим уравнением состояния моля реального газа является уравнение Клаузиуса:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T(V+c)^2}.$$

Определите внутреннюю энергию и $C_p - C_V$ для данного газа.

Ответ: $U = C_V T - \frac{2a}{T(V+c)} + U_0,$

$$C_p - C_V = R \frac{\left[1 + a(V-b)/(RT^2(V+c)^2)\right]^2}{\left[1 - 2a(V-b)^2/(RT^2(V+c)^3)\right]}.$$

Задача 9.3.5. Термическим уравнением состояния моля реального газа является уравнение Дитеричи:

$$p = \frac{RT}{V-b} \exp\left[-\frac{a}{RTV}\right].$$

Определите $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ и $C_p - C_V$ для данного газа.

Ответ: $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V(V-b)} \exp\left[-\frac{a}{RTV}\right],$

$$C_p - C_V = R \frac{[1 + a/(RTV)]^2}{[1 - a(V-b)/(RTV^2)]} \exp\left[-\frac{a}{RTV}\right].$$

Задача 9.3.6. Газ Ван-дер-Ваальса в количестве ν молей переведен из состояния (T_1, V_1) в состояние (T_2, V_2) . Молярная теплоемкость при постоянном объеме газа задана $C_V = \text{const}$. Найдите приращение энтропии.

Ответ: $\Delta S = \nu \left[C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2 - \nu b}{V_1 - \nu b} \right].$

Задача 9.3.7. При увеличении объема температура одного моля газа Ван-дер-Ваальса уменьшается от T_1 до T_2 по закону $T \sim 1/(V-b)$, где b – параметр уравнения Ван-дер-Ваальса. Определите изменение энтропии и теплоемкость газа в этом процессе.

Ответ: $\Delta S = (C_V - R) \ln(T_2/T_1), C = C_V - R.$

Задача 9.3.8. Металлический сосуд заполнили водой при температуре 4°C и атмосферном давлении. После этого сосуд плотно закрыли и охладили до 0°C (без образования льда). Определите изменение давления на стенки сосуда, пренебрегая изменением его объема. Изменение плотности воды равно $\Delta\rho = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ г/см}^3$, среднее значение коэффициента изотермической сжимаемости в этом интервале температур $\chi_T = 5,05 \cdot 10^{-5} \text{ атм}^{-1}$.

Ответ: $\Delta p = \frac{\Delta\rho}{\rho \cdot \chi_T} = \frac{1,3 \cdot 10^{-4}}{1,0 \cdot 5,05 \cdot 10^{-5}} \approx 2,6 \text{ атм}.$

Задача 9.3.9. Найдите выражения для параметров $p_{\text{кр}}, V_{\text{кр}}, T_{\text{кр}}$ в критическом состоянии и уравнение критического состояния для ν молей газа Ван-дер-Ваальса, если постоянные Ван-дер-Ваальса a и b в расчете на один моль вещества известны.

Ответ: $V_{v,kr} = 3vb$, $p_{v,kr} = \frac{a}{27b^2}$, $T_{v,kr} = \frac{8a}{27Rb}$ и

$$p_{v,kr} V_{v,kr} = \frac{3}{8} \nu R T_{v,kr}.$$

Задача 9.3.10. Используя значения критических параметров для метана $p_{кр} = 45,8$ атм, $V_{кр} = 99$ см³ / моль, $T_{кр} = 191$ К, вычислите параметры уравнения Ван-дер-Ваальса и оцените радиус молекулы метана.

Ответ: $a = 1,35 \cdot 10^{-2}$ атм · м² / моль², $b = 3,3 \cdot 10^{-5}$ м³ / моль,

$$r_{CH_4} = \left[\frac{b}{(4/3)\pi N_A} \right]^{1/3} \approx 0,24 \text{ нм}.$$

Литература

1. Матвеев А.Н. Молекулярная физика. М: Высшая школа, 1981, §§32, 36.
2. Кикоин А.К., Кикоин И.К. Молекулярная физика. 3-е изд. СПб: Лань, 2007, гл.V.
3. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Т.П. Термодинамика и молекулярная физика. М: Наука. 1990, гл.VIII.
4. Миронова Г.А., Михеева Л.Ф., Попов В.В. Разработка семинаров по молекулярной физике. М: Изд-во Московского университета, 1988, с.133-141.
5. Миронова Г.А., Брандт Н.Н., Салецкий А.М. Молекулярная физика и термодинамика в вопросах и задачах. М: Физический факультет МГУ, 2010, гл.9.
6. Касандрова О.Н., Матвеев А.Н., Попов В.В. Пособие по решению задач молекулярной физики. М: Изд-во Московского университета, 1974, раздел VI.
7. Иродов И.Е. Задачи по общей физике. 9-е изд. СПб: Лань, 2005, 2.6.

Глава 10

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

10.1. Теоретический материал

Фаза и поверхность раздела фаз. *Фаза*^{*} – это однородная по химическому составу и термодинамическим свойствам (давление, температура, теплоемкость, сжимаемость, теплопроводность и др.), находящаяся в термодинамически равновесном состоянии часть системы, отделенная от других частей (фаз с отличными физическими свойствами) четко выраженной *поверхностью раздела*.

Понятие фазы является более широким понятием, чем агрегатное состояние (газообразное, жидкое или твердое). Фазы одного и того же по химическому составу вещества, находящегося в твердом состоянии, могут различаться кристаллической структурой (например, ромбические и моноклинные кристаллы серы). Смесь газов (или идеальный раствор жидкостей) следует рассматривать как одну фазу, так как эта смесь всюду однородна по химическому составу и свойствам и не имеет поверхности раздела между составляющими ее частями.

Поверхностное натяжение. Поверхность жидкости может одновременно находиться в контакте с различными веществами (фазами): газом, другой жидкостью или твердым телом. Переход от одной поверхности раздела фаз к другой происходит по линии (контуру, ограничивающему поверхность соприкосновения жидкости с одной из фаз), которую будем называть *линией разрыва поверхности* раздела фаз (или кратко – *линией разрыва поверхности*).

Сила поверхностного натяжения – это сила, действующая на молекулы, находящиеся на линии разрыва поверхности, по касательной к поверхности раздела фаз, в направлении сокращения площади поверхности и перпендикулярно линии разрыва. Сила поверхностного натяжения df пропорциональна длине dl линии разрыва поверхности:

$$df = \sigma dl, \quad (10.1)$$

^{*} Существует другое определение фазы: *фазой* называется совокупность частей термодинамической системы, обладающих одинаковыми свойствами, не зависящими от массы.

где коэффициент пропорциональности σ называется *коэффициентом поверхностного натяжения*.

Из (10.1) понятен «динамический смысл» коэффициента σ как силы поверхностного натяжения, действующей на молекулы, находящиеся на линии разрыва поверхности единичной длины.

Поверхностная энергия в термодинамике – это избыток свободной энергии в тонком слое у поверхности соприкосновения фаз (поверхностном слое) по сравнению со свободной энергией этих фаз в том случае, если бы поверхностный слой был бесконечно узким и свободная энергия изменялась скачком.

Рассмотрим мыльную пленку, натянутую на проволоочную рамку с подвижной перемычкой AB (рис. 10.1).

Поверхностная энергия пленки равна полной изотермической работе по созданию всей пленки. Для вычисления работы рассмотрим смещение перекладины на dx (рис. 10.1) под действием внешней силы f_{ex} , которая совершает работу против силы поверхностного натяжения f и равна ей по величине $f_{\text{ex}} = -f$. Поскольку у мыльной пленки две поверхности (на рис. 10.1 передняя и задняя), то сила поверхностного натяжения равна $f = -2\sigma\ell$ (знак минус означает, что сила направлена против выбранной оси), а работа

$$\delta A_T = f_{\text{ex}} dx = 2\sigma\ell dx = \sigma \cdot d\Sigma,$$

где $d\Sigma = 2\ell dx$ – изменение площади поверхности мыльной пленки (с учетом обеих сторон). Изотермическая работа равна изменению свободной энергии поверхности пленки. Поэтому *поверхностная энергия* пленки равна полной изотермической работе по созданию всей пленки:

$$\Delta A_T = F_\Sigma = \sigma \cdot \Sigma. \quad (10.2)$$

Поверхностная энергия пленки представляет собой *свободную энергию* поверхностного слоя.

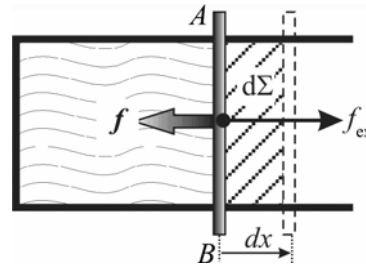


Рис. 10.1. Увеличение на $d\Sigma$ площади поверхности мыльной пленки, натянутой на проволоочную рамку, связано с работой силы f_{ex} при смещении перекладины на dx .

Из (10.2) вытекает «энергетическая трактовка» коэффициента поверхностного натяжения жидкостей. *Коэффициент поверхностного натяжения жидкости* численно равен свободной энергии в расчете на единицу площади поверхности раздела фаз.

Из-за стремления системы уменьшить избыток потенциальной энергии на границе раздела фаз (свободная поверхностная энергия F_{Σ} стремится к минимуму) следует, что

1) в равновесном состоянии площадь поверхности раздела минимальна;

2) на молекулы поверхностного слоя должны действовать силы, препятствующие увеличению площади поверхности.

Примечание. Изотермическая работа внешних сил по разделению столбика жидкости единичного сечения на два столбика с образованием сразу двух поверхностей разрыва, называется *работой* (или *энергией*) *когезии* E_k . Работа когезии равна свободной энергии двух образовавшихся поверхностей, т.е. в два раза больше σ :

$$E_k = 2\sigma. \quad (10.3)$$

Когезия (лат. *cohaesus* – связанный, сцепленный) – сцепление двух частей одного и того же однородного вещества. Энергия когезии равна работе по разрыву межмолекулярных связей между этими частями:

$$E_k \approx n_{\Sigma} Z_{\Sigma} |u_{11}|, \quad (10.4)$$

где n_{Σ} – число молекул, приходящихся на единицу площади раздела, Z_{Σ} – число соседей молекулы, связи с которыми разрываются, и $|u_{11}|$ – энергия сцепления двух соседних молекул.

Для жидкости энергия когезии равна работе дополнительного внутреннего давления. В модели Ван-дер-Ваальса –

$$p_{\text{доп}} = \frac{av^2}{V^2} = \left(\frac{a}{N_A^2} \right) \cdot \left(\frac{N}{V} \right)^2 = a_1 n^2.$$

Поэтому дополнительное внутреннее давление также называется *когезионным давлением*.

Пузыри и капли. Давление Лапласа. *Капля* – это небольшое количество жидкости, имеющее сферическую форму и находящееся в равновесии с паром.

Пузыри могут быть двух видов: либо это пар, заключенный в тонкую пленку жидкости; либо пар находящийся в полости жидко-

сти. Отличие пузыря от полости только в том, что пузырь имеет две поверхности раздела «жидкость – пар», а полость – только одну.

Изменение давления $\Delta p = |p_{\text{вн}} - p_{\text{внеш}}|$ на границе искривленной поверхности жидкости называется *поверхностным давлением*, *давлением Лапласа*, или *капиллярным давлением*, где $p_{\text{вн}}$ и $p_{\text{внеш}}$ – давления с разных сторон поверхности раздела, например, в случае полости $p_{\text{вн}}$ – давление внутри полости, а $p_{\text{внеш}}$ – давление снаружи, то есть в объеме жидкости.

Для произвольной формы поверхности раздела фаз

$$\Delta p = |p_{\text{вн}} - p_{\text{внеш}}| = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right), \quad (10.5)$$

где r_1 и r_2 – главные радиусы кривизны поверхности. Для сферической капли $r_1 = r_2 = r$ и $\Delta p = |p_{\text{вн}} - p_{\text{внеш}}| = 2\sigma/r$.

Смачивание и растекание. Капиллярные явления. Коэффициент поверхностного натяжения σ (а, следовательно, и сила поверхностного натяжения f) зависит от свойств вещества, с которым соприкасается поверхность жидкости. В справочниках приводится, как правило, значение σ для поверхности раздела жидкость – пар этой же жидкости. В любом другом случае у коэффициента σ ставятся индексы, которые указывают, для поверхности раздела каких веществ измерен этот коэффициент.

Закономерности поверхностных явлений на границе различных конденсированных фаз (твердое тело – жидкость, жидкость – жидкость и жидкость – газ) во многом схожи. Пусть на поверхности твердого тела находится капля жидкости. В такой системе имеются три поверхности раздела: твердое тело – жидкость, твердое тело – газ, жидкость – газ (рис. 10.2).

Линия пересечения всех трех поверхностей раздела, называемая *линией смачивания*, замкнута и образует так называемый *периметр смачивания*.

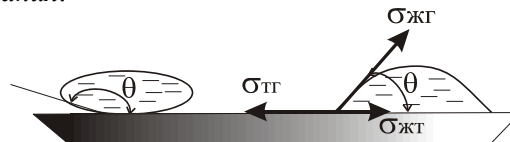


Рис. 10.2. Краевой угол θ в случае несмачивания (рис. слева) и в случае смачивания (рис. справа) капель жидкости поверхности твердого тела.

Краевой угол смачивания θ (угол между касательной к поверхности жидкости, проведенной через точку соприкосновения трех сред, и поверхностью твердого тела, измеренный внутри жидкости), зависит от природы (сил взаимодействия между молекулами) соприкасающихся друг с другом веществ (жидкости, твердого тела и газа).

Поскольку коэффициент σ равен силе, действующей на единицу длины разрыва поверхности, то в условиях динамического равновесия капли на поверхности твердого тела для коэффициентов поверхностного натяжения справедливо *уравнение Юнга*:

$$\sigma_{\text{ТГ}} = \sigma_{\text{ЖТ}} + \sigma_{\text{ЖГ}} \cos \theta, \quad (10.6)$$

где $\sigma_{\text{ТГ}}$, $\sigma_{\text{ЖТ}}$, $\sigma_{\text{ЖГ}}$ – коэффициенты поверхностного натяжения между фазами твердое тело – газ, жидкость – твердое тело и жидкость – газ, соответственно.

В зависимости от значения равновесного краевого угла различают три случая:

- 1) $\theta < 90^\circ$ ($\cos \theta > 0$) – ограниченное *смачивание* поверхности жидкостью ($\sigma_{\text{ТГ}} > \sigma_{\text{ЖТ}}$);
- 2) равновесный угол θ не устанавливается ($\theta \approx 0$) – полное смачивание (*растекание*), когда капля растекается в тонкую пленку (при $\sigma_{\text{ТГ}} > \sigma_{\text{ЖТ}} + \sigma_{\text{ЖГ}}$);
- 3) $\theta > 90^\circ$ ($\cos \theta < 0$) – *несмачивание* («плохое смачивание») поверхности жидкостью ($\sigma_{\text{ТГ}} < \sigma_{\text{ЖТ}}$);
- 4) $\theta \approx \pi$ – полное несмачивание.

10.2. Задачи с решениями

Задача 10.2.1. Какую минимальную работу необходимо совершить при стандартных условиях ($p = 1 \text{ атм}$, $T = 25^\circ\text{C}$) чтобы диспергировать $m = 100 \text{ г}$ бензола на капли радиусом $r = 10^{-3} \text{ мм}$? Коэффициент поверхностного натяжения бензола $\sigma = 2,9 \cdot 10^{-2} \text{ Н/м}$, плотность $\rho = 0,899 \text{ г/см}^3$.

Решение

Минимальная полезная работа системы $\Delta A'$ по созданию поверхности капель (раздела фаз) при изобарно-изотермическом процессе равна взятому с обратным знаком изменению потенциала

Гиббса: $\Delta A' = -\Delta G$. В свою очередь, внешняя работа $\Delta A_{\text{ext}} = -\Delta A'$, и таким образом, $\Delta A_{\text{ext}} = \Delta G = \Delta F + \Delta(pV)$. Так как жидкость слабо сжимаема, то можно пренебречь изменением ее полного объема в процессе диспергирования $\Delta(pV) \approx 0$. В этом приближении $\Delta G = \Delta F$, а изменение свободной энергии связано с работой по созданию поверхности капель, то есть со свободной поверхностной энергией: $\Delta F = \Delta F_{\Sigma}$. Свободная энергия поверхности N капель, имеющих радиус r , равна $\sigma \cdot 4\pi r^2 N$. Число капель заданного радиуса определяется массой распыляемого бензола: $m = N \cdot (4/3)\pi r^3 \rho$, где ρ – плотность бензола. Таким образом, $N = 3m / (4\pi r^3 \rho)$, и работа по созданию поверхности, равная изменению потенциала Гиббса, запишется в виде:

$$\Delta A_{\text{внеш}} = \Delta G = \Delta F_{\Sigma} = \sigma \cdot 4\pi r^2 N = \frac{3m\sigma}{\rho r} = \frac{3 \cdot 0,1 \cdot 2,8 \cdot 10^{-2}}{0,899 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-6}} \approx 9,3 \text{ Дж}.$$

Ответ: $\Delta A_{\text{внеш}} = \frac{3m\sigma}{\rho r} \approx 9,3 \text{ Дж}.$

Задача 10.2.2. На концах стеклянной трубки с краном (рис. 10.3) созданы два мыльных пузыря разных радиусов. Что будет происходить с пузырями после открытия крана?

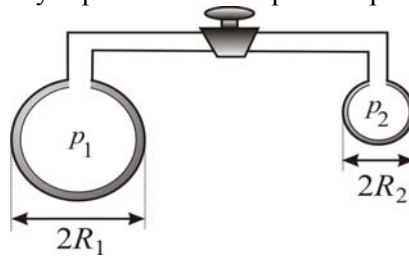


Рис. 10.3. Два мыльных пузыря на концах стеклянной трубки. R_1 и R_2 – радиусы пузырей.

Решение

Так как давления воздуха в мыльных пузырях не равны друг другу: $p_1 = p_A + 4\sigma / R_1 < p_2 = p_A + 4\sigma / R_2$, то воздух перетечет из меньшего пузыря в больший.

Ответ: Воздух перетечет из меньшего пузыря в больший.

Задача 10.2.3. Методом термодинамических потенциалов определите внутреннюю энергию и энтропию поверхности мыльной пленки, натянутой на проволочную рамку с подвижной перемычкой (см. рис. 10.1). Считать известной температурную зависимость коэффициента поверхностного натяжения $\sigma(T)$.

Решение

Дифференциал свободной энергии поверхностного слоя (в приближении $dV = 0$) равен

$$dF_{\Sigma} = -S_{\Sigma}dT + \sigma d\Sigma. \quad (10.7)$$

Используя первые частные производные от свободной энергии, получаем

$$\sigma = (\partial F_{\Sigma} / \partial \Sigma)_T$$

и

$$-S_{\Sigma} = (\partial F_{\Sigma} / \partial T)_{\Sigma}. \quad (10.8)$$

Так как *свободная энергия* поверхности равна $F_{\Sigma} = \sigma \cdot \Sigma$, то для *энтропии* поверхностного слоя имеем:

$$S_{\Sigma} = - \left(\frac{\partial F_{\Sigma}}{\partial T} \right)_{\Sigma} = -\Sigma \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{\Sigma}. \quad (10.9)$$

Внутренняя энергия поверхностного слоя может быть определена по формуле $U = F + TS$:

$$U_{\Sigma} = F_{\Sigma} + TS_{\Sigma} = \sigma \Sigma - \Sigma T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{\Sigma} = \Sigma \left[\sigma - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{\Sigma} \right]. \quad (10.10)$$

При повышении температуры внутренняя энергия и энтропия обеих фаз изменяются. Однако их избыточные значения U_{Σ} и S_{Σ} в области физической поверхности разрыва практически не изменяются (рис. 10.4) вплоть до критической температуры $T_{кр}$, что приводит (согласно (10.10)) к практически линейному уменьшению коэффициента поверхностного натяжения σ с ростом температуры (рис. 10.4 б).

Ответ: $U_{\Sigma} = \Sigma \left[\sigma - T \left(\partial \sigma / \partial T \right)_{\Sigma} \right], S_{\Sigma} = -\Sigma \left(\partial \sigma / \partial T \right)_{\Sigma}.$

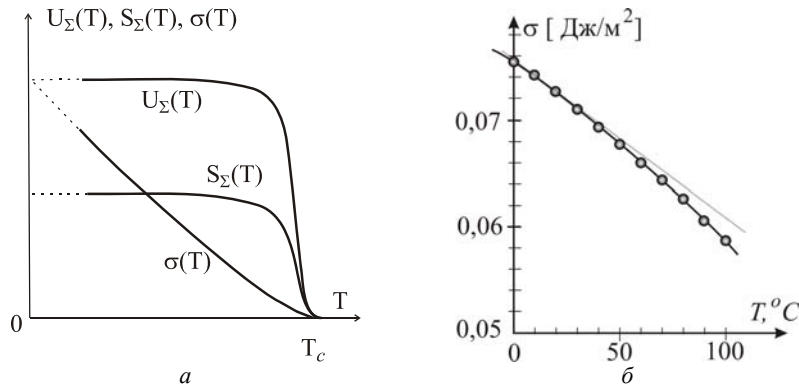


Рис. 10.4. *a* – температурная зависимость коэффициента поверхностного натяжения σ и избытков внутренней энергии U_{Σ} и энтропии S_{Σ} в области поверхности разрыва. *б* – экспериментальная кривая температурной зависимости коэффициента поверхностного натяжения $\sigma(T)$ для воды в интервале $0^{\circ}\text{C} \leq T \leq 100^{\circ}\text{C}$.

Задача 10.2.4. Какую работу надо совершить, чтобы выдуть мыльный пузырь диаметром 10 см? Определите давление Лапласа внутри пузыря. Процесс создания пузыря считать изотермическим. Коэффициент поверхностного натяжения мыльного раствора $\sigma = 0,023 \text{ Н/м}$.

Решение

Часть работы A_1 затрачивается на создание двух (внутренней и внешней) поверхностей, обладающих свободной энергией

$$A_1 = F_{\Sigma} = 2(\sigma 4\pi r^2). \quad (10.11)$$

Другая часть внешней работы A_2 идет на создание дополнительного (лапласовского) давления внутри пузыря. Давление снаружи равно атмосферному p_A , давление внутри жидкой мыльной пленки $p_{жс} = p_A + 2\sigma/r$, а давление внутри пузыря еще на $2\sigma/r$ больше: $p_i = p_A + 4\sigma/r \approx (10^5 + 1,84) \text{ Па}$.

Считая начальное давление равным атмосферному, а конечное – p_i , для второй части внешней изотермической работы имеем:

$$\begin{aligned} A_2 &= -\nu RT \ln \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{н}}} = -p_i V_{\text{к}} \ln \frac{p_A}{p_i} = p_i \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right) \ln \frac{p_i}{p_A} = \\ &= \left(p_A + \frac{4\sigma}{r} \right) \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right) \ln \left(1 + \frac{4\sigma}{p_A r} \right). \end{aligned}$$

Таким образом, для полной работы получаем

$$A = A_1 + A_2 =$$

$$= 8\sigma\pi r^2 + p_A \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right) \left(1 + \frac{4\sigma}{p_A r} \right) \ln \left(1 + \frac{4\sigma}{p_A r} \right). \quad (10.12)$$

Поскольку $\frac{4\sigma}{p_A r} \ll 1$, то $\ln \left(1 + \frac{4\sigma}{p_A r} \right) \approx \frac{4\sigma}{p_A r}$, и (10.12) можно

представить в виде

$$A \approx 8\pi r^2 \sigma + \frac{16}{3} \pi r^2 \sigma = \frac{40}{3} \pi r^2 \sigma \approx 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ Дж}.$$

Ответ: $A = 8\sigma\pi r^2 + p_A \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right) \left(1 + \frac{4\sigma}{p_A r} \right) \ln \left(1 + \frac{4\sigma}{p_A r} \right) \approx$
 $\approx \frac{40}{3} \pi r^2 \sigma \approx 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ Дж}.$

Задача 10.2.5. На границу раздела вода (1) – масло (2) с коэффициентом поверхностного натяжения σ_{12} помещается капля жидкости (3). Коэффициент поверхностного натяжения на границе раздела жидкость – вода σ_{13} , а жидкость – масло σ_{23} . При каком соотношении коэффициентов σ_{12} , σ_{13} и σ_{23} капля (3) не растечется?

Решение

Сечение, перпендикулярное границе раздела 1–2 и проходящее через центр масс капли 3, показано на рис. 10.5. Границей соприкосновения всех трех фаз является окружность в плоскости перпендикулярной плоскости рисунка. На элемент длины $d\ell$ этой окружности действуют три силы поверхностного натяжения, стремящиеся

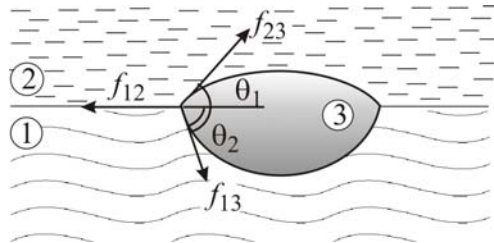


Рис.10.5. Капля жидкости 3 на границе раздела жидкостей 1 и 2.

сократить площадь поверхности раздела соответствующих сред: $f_{12} = \sigma_{12} d\ell$ (между водой и маслом), $f_{13} = \sigma_{13} d\ell$ (между водой и исследуемой жидкостью), $f_{23} = \sigma_{23} d\ell$ (между маслом и исследуемой жидкостью).

Условия механического равновесия, записанные вдоль тангенциального и нормального направлений к границе раздела 1-2 (вода – масло) имеют вид:

$$\sigma_{12} = \sigma_{23} \cos \theta_1 + \sigma_{13} \cos \theta_2,$$

$$\sigma_{23} \sin \theta_1 = \sigma_{13} \sin \theta_2.$$

Капля растечется при $\theta_1 = 0$ и $\theta_2 = 0$, то есть при $\sigma_{12} \geq \sigma_{23} + \sigma_{13}$, но не растечется при $\sigma_{12} < \sigma_{23} + \sigma_{13}$.

Ответ: $\sigma_{12} < \sigma_{23} + \sigma_{13}$.

Задача 10.2.6. Две параллельные стеклянные пластины частично погружены в смачивающую их жидкость (рис. 10.6). Ширина пластин ℓ , расстояние между пластинами d . Плотность жидкости ρ , коэффициент поверхностного натяжения σ , краевой угол смачивания θ . Определить притяжения пластин.

Решение

Согласно принципу сообщающихся сосудов, давления в точках 1 и 2 (рис. 10.6) одинаковые: $p_1 = p_2 = p_A$. Давление в точке 2 больше давления в точке 3 на величину давления, создаваемого столбом жидкости: $p_2 = p_3 + \rho gh$. Давления в точках 3 и 4 отличаются на величину лапласовского давления под искривленной поверхностью, причем давление в точке 4 (со стороны центра кривизны) больше: $p_3 = p_4 - \Delta p$.

Давление Лапласа равно

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{\infty} \right) = \frac{\sigma}{R}, \text{ где } R -$$

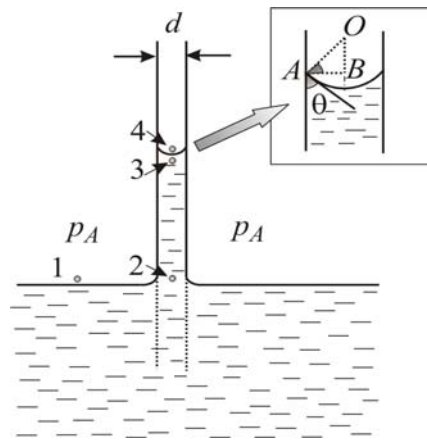


Рис. 10.6. Две параллельные пластины частично погружены в смачивающую их жидкость. Расстояние между пластинами d .

радиус кривизны в направлении, перпендикулярном пластинам, а в направлении вдоль пластин радиус кривизны – бесконечно большой.

Так как $p_1 = p_4 = p_A$, то получаем $\rho gh = \sigma/R$. Радиус кривизны определяется краевым углом и расстоянием между пластинами (см. вставку рис. 10.6). Угол $\angle OAB = \theta$ (как углы со взаимно перпендикулярными сторонами). Из $\triangle OAB$ находим:

$$R = \frac{AB}{\cos \theta} = \frac{d}{2 \cos \theta}.$$

Таким образом, высота подъема жидкости:

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{\rho g d}.$$

Направим ось y перпендикулярно плоской поверхности жидкости; точка $y = 0$ лежит на поверхности жидкости. Давления между пластинами и вне пластин для всех точек с координатами $y < 0$ и $y > h$ одинаковые. Однако для точек, расположенных между точками 2 и 3 ($0 < y < h$), давление между пластинами $p_i = p_A - \rho gy$ меньше давления p_e снаружи: $p_i < p_e = p_A$. Поэтому результирующие силы давления f стремятся сблизить пластины. На полоску пластины, имеющую координату y , ширину dy и длину ℓ , действует сила

$$df = \ell dy \cdot (p_A - p_i) = \ell dy (\rho gy).$$

Результирующая сила, действующая на каждую из пластин

$$f = \int_0^h df = \ell \rho g \frac{h^2}{2} = \frac{1}{2} \ell \rho g \left[\frac{2\sigma \cos \theta}{\rho g d} \right]^2 = \frac{2\ell \sigma^2 \cos^2 \theta}{\rho g d^2}.$$

При полном смачивании ($\theta = 0$) сила притяжения пластин имеет максимальное значение:

$$f_m = \frac{2\ell \sigma^2}{\rho g d^2}.$$

Ответ: пластины притягиваются с силой $f = \frac{2\ell \sigma^2 \cos^2 \theta}{\rho g d^2}$.

Задача 10.2.7. Две стеклянные пластинки, составляющие малый двугранный угол α , погружены в жидкость, полностью их смачивающую (рис. 10.7). Определить высоту поднятия жидкости $y(x)$ в зависимости от расстояния x до вершины двугранного угла. Плотность жидкости ρ .

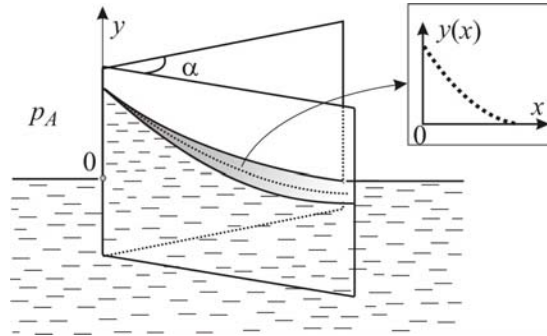


Рис. 10.7. Две стеклянные пластинки, составляющие двугранный угол α погружены в жидкость, полностью их смачивающую.

Решение

При полном смачивании первый главный радиус кривизны поверхности (затемненной на рис. 10.7) на расстоянии x равен половине расстояния между пластинами: $r_1(x) = x \cdot \operatorname{tg}(\alpha / 2)$. Второй радиус кривизны линии $y(x)$ в плоскости (x, y) при малом угле α значительно превосходит r_1 . Поэтому при вычислении дополнительного давления Лапласа над искривленной поверхностью жидкости можно использовать приближение:

$$\Delta p(x) = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \approx \frac{\sigma}{r_1} = \frac{\sigma}{x \operatorname{tg}(\alpha / 2)}.$$

Аналогично решению задачи 10.2.6 из равенства $\Delta p(x) = \rho g y(x)$ для $y(x)$ получаем гиперболическую зависимость:

$$y(x) = \frac{\sigma}{\rho g x \operatorname{tg}(\alpha / 2)}. \quad (10.13)$$

Проводя измерения $y(x)$, по формуле (10.13) можно определить коэффициент поверхностного натяжения жидкости.

Ответ: $y(x) = \frac{\sigma}{\rho g x \operatorname{tg}(\alpha / 2)}.$

Задача 10.2.8. Искривление поверхности жидкости в капиллярах приводит к тому, что давление насыщенного пара над искривленной поверхностью p_r отличается от давления над плоской поверхностью $p_{пл}$:

над выпуклой поверхностью $p_r > p_{пл}$,

над вогнутой $p_r < p_{пл}$.

Отношение давлений $p_r / p_{пл}$ зависит от радиуса кривизны поверхности r и от коэффициента поверхностного натяжения σ жидкости и описывается уравнением Томсона $\ln(p_r / p_{пл}) = \pm 2\sigma V_m / (RT r)$, где V_m – молярный объем жидкости (знак плюс относится к выпуклой, а минус – к вогнутой поверхности жидкости). Получите уравнение Томсона методом термодинамических потенциалов.

Решение

При равновесии жидкость и насыщенный пар, находящийся над жидкостью, имеют одинаковые химические потенциалы $\mu(ж) = \mu(г)$, а при любом изменении одного из потенциалов

$$d\mu(ж) = d\mu(г). \quad (10.14)$$

Поскольку для одного моля $d\mu = V_m dp - S_m dT$, то при $T = \text{const}$ (10.14) принимает вид:

$$V_m(ж) dp(ж) = V_m(г) dp(г).$$

Используя приближение идеального газа $V_m(г) = RT/p(г)$, имеем:

$$\frac{dp(г)}{p(г)} = \frac{V_m(ж)}{RT} dp(ж). \quad (10.15)$$

Пусть давление в жидкости изменяется от $p_1(ж)$ до $p(ж)$, а давление пара при этом изменяется от $p_1(г)$ до $p(г)$. Интегрируя (10.15) в указанных пределах и считая $V_m(ж) = \text{const}$, получаем

$$\ln \frac{p(г)}{p_1(г)} = \frac{V_m(ж)}{RT} [p(ж) - p_1(ж)]. \quad (10.16)$$

Если изменение давления жидкости вызвано искривлением ее поверхности, то

$$p(\text{ж}) - p_1(\text{ж}) = p_r(\text{ж}) - p_{\text{пл}}(\text{ж}) = \pm \frac{2\sigma}{r}, \quad (10.17)$$

где r – радиус кривизны поверхности ((+) для выпуклой поверхности, (–) для вогнутой). Подставляя (10.17) в (10.16), получаем уравнение Томсона:

$$\ln \frac{p_r}{p_{\text{пл}}} = \pm \frac{2\sigma V_m}{RT r}.$$

Задача 10.2.9. На использовании явления смачивания основано флотационное обогащение и разделение горных пород. *Флотация* (от англ. flotation – плавание на поверхности воды) – разделение частиц пустой породы и ценного извлекаемого минерала. Например, при пенной флотации измельченная порода интенсивно перемешивается в воде, через которую пропускается воздух. Частицы пустой породы, хорошо смачиваемые ($\theta < 90^\circ$), тонут в воде. Маленькие по размерам частицы ценного минерала, плохо смачиваемые водой ($\theta > 90^\circ$, рис. 10.8), захватываются пузырьками воздуха и, концентрируясь на границе вода – воздух, выносятся в виде пены на поверхность воды. На рис. 10.8 изображена плохо смачиваемая (гидрофобная) сферическая частица, расположенная на границе раздела вода – воздух внутри крупного пузырька воздуха. Для простоты не учитывается кривизна поверхности воздушного пузыря, поверхность воды считается плоской.

Определить максимальную массу сферических частиц радиусом R , которые могут захватываться пузырьками воздуха. Максимально возможный краевой угол смачивания для данных частиц равен θ_m , коэффициент поверхностного натяжения вода – частица равен σ . Силой Архимеда можно пренебречь.

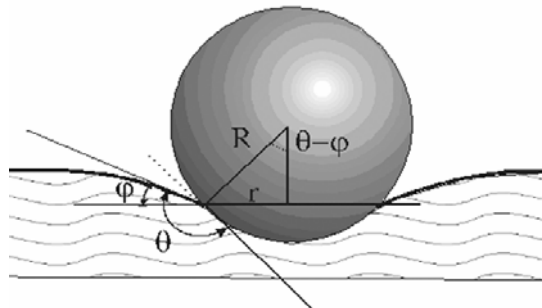


Рис. 10.8. Гидрофобная сферическая частица радиусом R на плоской горизонтальной поверхности воды: θ – краевой угол, r – радиус окружности смачивания.

Решение

Линией разрыва поверхности жидкости является окружность с радиусом $r = R \sin(\theta - \varphi)$, где θ – краевой угол смачивания (рис. 10.8), φ – угол, характеризующий глубину погружения частицы в жидкость. Для гидрофобной сферической частицы, изображенной на рис. 10.8, флотирующая сила, уравнивающая (совместно с силой Архимеда) силу тяжести, равна

$$f_f = f \sin \varphi = 2\pi r \sigma \sin \varphi = 2\pi R \sin(\theta - \varphi) \sigma \sin \varphi. \quad (10.18)$$

Максимальное значение, которое достигает флотирующая сила при вариации угла φ , находится из условия $(df_f/d\varphi)|_{\varphi^*} = 0$, откуда $\varphi^* = \theta/2$ и

$$f_f = 2\pi R \sigma \sin^2(\theta/2). \quad (10.19)$$

Из (10.19) следует, что величина флотирующей силы, а значит, и масса флотируемых минералов, растет с увеличением краевого угла. Из условия равенства силы тяжести mg и флотирующей силы f_f :

$$mg = 2\pi R \sigma \sin^2(\theta/2)$$

при максимальном краевом угле смачивания θ_m получаем:

$$m = \frac{2\pi}{g} R \sigma \sin^2\left(\frac{\theta_m}{2}\right).$$

Ответ: $m = \frac{2\pi R \sigma}{g} \sin^2\left(\frac{\theta_m}{2}\right).$

10.3. Задачи для самостоятельного решения

Задача 10.3.1. В опыте Плато капля оливкового масла опускается в раствор спирта в воде (рис. 10.9). Концентрация спирта подбирается такой, чтобы плотность раствора была равна плотности оливкового масла. При этом сила тяжести капли масла уравнивается силой Архимеда, и капля приобретает сферическую

форму, соответствующую минимальной площади ее поверхности. Получите формулу Лапласа.

Ответ: Из равенства работы сил давления $\left[(p_{\text{вн}} - p_{\text{внеш}}) 4\pi r^2 \right] dr$ и увеличения свободной энергии поверхности капли $dF = d(\sigma 4\pi r^2) = 8\pi r \sigma dr$ при мысленном увеличении радиуса капли, получаем $(p_{\text{вн}} - p_{\text{внеш}}) = 2\sigma / r$.

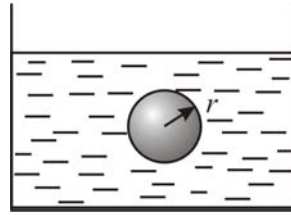


Рис. 10.9. Сферическая капля оливкового масла в водно-спиртовом растворе.

Задача 10.3.2. Является ли изобарно-изотермический процесс слияния двух одинаковых шарообразных капель, имеющих радиус r_0 , термодинамически выгодным? Определите изменение свободной энергии в этом процессе.

Ответ: Произвольные изобарно-изотермические процессы происходят при понижении потенциала Гиббса, в выражении для которого теперь следует учесть работу по созданию поверхности:

$\Delta G = \Delta F_{\Sigma} = F_2 - F_1 = 4\pi(R_2^2 - 2R_1^2)\sigma$. Из условия $\frac{4}{3}\pi R_2^3 = 2\frac{4}{3}\pi R_1^3$ получаем $R_2 = 2^{1/3} R_1$ и $\Delta G = 4\pi(2^{2/3} - 2)R_1^2\sigma < 0$, то есть процесс слияния энергетически выгоден.

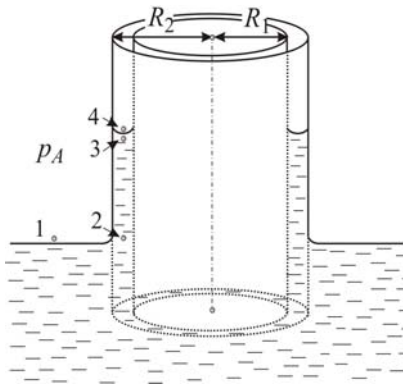
Задача 10.3.3. На какую высоту поднимется вода ($\sigma = 0,0728$ Н/м) по капиллярной цилиндрической трубке, радиус которой 0,1 мм? Смачивание полное.

$$\text{Ответ: } h = \frac{2\sigma}{\rho g R} = \frac{2 \cdot 0,0728}{10^3 \cdot 10 \cdot 0,1 \cdot 10^{-3}} = 0,1456 \text{ м} = 14,56 \text{ см}.$$

Задача 10.3.4. На сколько выше поднимется вода в трубке с внутренним радиусом $R = 1$ мм при температуре $T_1 = 20^\circ\text{C}$, чем при температуре $T_2 = 100^\circ\text{C}$? Плотность воды и коэффициент поверхностного натяжения при температуре T_1 : $\rho_1 = 0,998 \text{ г/см}^3$, $\sigma_1 = 7,28 \cdot 10^{-2} \text{ Н/м}$; а при температуре T_2 : $\rho_2 = 0,958 \text{ г/см}^3$, $\sigma_2 = 5,89 \cdot 10^{-2} \text{ Н/м}$.

Ответ: $\Delta h = \frac{2}{gR} \left(\frac{\sigma_1}{\rho_1} - \frac{\sigma_2}{\rho_2} \right) =$
 $= \frac{2}{9,8 \cdot 10^{-3}} \cdot \left(\frac{7,28 \cdot 10^{-2}}{0,998 \cdot 10^3} - \frac{5,89 \cdot 10^{-2}}{0,958 \cdot 10^3} \right) = 0,24 \text{ см}.$

Задача 10.3.5. На стеклянный стержень, частично погруженный в жидкость, одета стеклянная трубка (рис. 10.10). Радиус стержня $R_1 = 0,98 \text{ см}$, внутренний радиус трубки $R_2 = 1 \text{ см}$, плотность жидкости ρ . Смачивание полное. Определить высоту поднятия жидкости в зазоре между стержнем и трубкой.



Ответ:

$$h = \frac{1}{\rho g} \Delta p = \frac{2\sigma}{\rho g (R_2 - R_1)}.$$

Рис. 10.10. Стеклянные стержень и трубка, погруженные в жидкость.

Задача 10.3.6. Во сколько раз отличаются давления паров воды в двух случаях: 1) пар находится над плоской поверхностью воды, и 2) вода, образуя туман, диспергирована на капли, радиус которых $r = 50 \text{ нм}$?

Ответ: Поверхность капель воды выпуклая, поэтому

$$\ln \frac{p_r}{p_{\text{пл}}} = + \frac{2\sigma V_m}{RT r} = \frac{2 \cdot 0,072 \cdot 18 \cdot 10^{-6}}{8,31 \cdot 298 \cdot 50 \cdot 10^{-9}} \approx 0,021.$$

Следовательно, давление паров в тумане p_r больше давления паров $p_{\text{пл}}$ над плоской поверхностью воды: $p_r \approx 1,021 p_{\text{пл}}$.

Задача 10.3.7. В закрытом сосуде имеется небольшое количество воды. При комнатной температуре $T = 295 \text{ К}$ давление насыщенных паров воды (над плоской поверхностью) равно $p_0 = 0,03126 \text{ атм}$. Жидкость диспергировали на капли радиусом

10 нм. Каким станет давление паров в сосуде сразу после диспергирования?

$$\text{Ответ: } \ln \frac{p_r}{p_0} = \frac{2\sigma V_m}{RT r} = \frac{2 \cdot 0,0728 \cdot 18 \cdot 10^{-6}}{8,31 \cdot 295 \cdot 10^{-8}} \approx 0,1,$$

$$p_r = p_0 \exp\left(\frac{2\sigma V_m}{RT r}\right) \approx 0,03126 \cdot e^{0,1} \approx 0,035 \text{ атм.}$$

Литература

1. Матвеев А.Н. Молекулярная физика. М: Высшая школа, 1981, §34.
2. Кикоин А.К., Кикоин И.К. Молекулярная физика. 3-е изд. СПб: Лань, 2007, гл.VII.
3. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Т.II. Термодинамика и молекулярная физика. М: Наука. 1990, гл.IX.
4. Миронова Г.А., Брандт Н.Н., Салецкий А.М. Молекулярная физика и термодинамика в вопросах и задачах. М: Физический факультет МГУ, 2010, гл.10.
5. Иродов И.Е. Задачи по общей физике. 9-е изд. СПб: Лань, 2005, 2.5.

Глава 11

ЭФФЕКТ ДЖОУЛЯ – ТОМСОНА

11.1. Теоретический материал

Для решения практической задачи *сжижения газов* необходимо сблизить молекулы и уменьшить скорость их движения. Первая задача решается путем сжатия газа с помощью компрессоров. Сжатие может привести к ожижению только в том случае, если оно проводится при температуре ниже критической.

Для понижения температуры газа его заставляют совершить работу при адиабатическом расширении. Обратимое адиабатическое расширение в холодильных машинах производится в *детандерах* (детандер – расширительный цилиндр) и называется *детандированием*.

Необратимое адиабатическое расширение происходит при дросселировании. *Дросселирование* (от нем. drosseln – душить) (мятие, торможение) – понижение давления газа или жидкости при их прохождении через гидродинамическое сопротивление (кран, вентиль, задвижка, клапан) без совершения работы и без подвода теплоты (адиабатически). Путем дросселирования пара регулируется мощность подачи его в паровые турбины. Аналогичная дроссельная заслонка для регулирования мощности имеется в карбюраторах двигателей внутреннего сгорания. Путем многократного дросселирования достигается сжижение газов. Процесс дросселирования, вообще говоря, является необратимым процессом. Однако для изучения основных особенностей этого процесса можно использовать приближение медленного квазиравновесного процесса.

Пусть имеется теплоизолированный цилиндр, разделенный пористой перегородкой A (рис. 11.1) с достаточно низкой теплопроводностью. (Пористой перегородкой может служить,

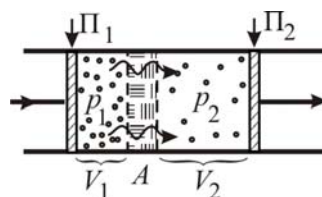


Рис. 11.1. В теплоизолированной трубке между медными сетками помещена пробка из ваты (A). Между пробкой и первым поршнем Π_1 находится газ под постоянным давлением p_1 , а между пробкой и поршнем Π_2 – газ под постоянным давлением $p_2 < p_1$.

например, пробка из ваты). По разные стороны от перегородки один и тот же газ занимает объемы V_1 и V_2 и находится под разными, но постоянными давлениями p_1 и p_2 соответственно.

Если $p_1 = p_2 + \Delta p$, то газ медленно просачивается через пористую перегородку из объема V_1 в объем V_2 . Процесс просачивания газа является дросселированием. Для поддержания давлений p_1 и p_2 постоянными по мере просачивания газа поршень Π_1 вдвигается в цилиндр, объем V_1 уменьшается, и над газом совершается работа, а поршень Π_2 – выдвигается из цилиндра, благодаря чему сам газ совершает работу. Данный процесс расширения газа называется *процессом Джоуля – Томсона*. При этом выполняются одновременно два условия: 1) *поддержание постоянными давлений* в обеих частях цилиндра и 2) *адиабатическая изоляция* цилиндра. Поэтому, процесс Джоуля – Томсона является *изоэнтальпическим*. Изменение температуры газа при его протекании через пористую перегородку называется *эффектом Джоуля – Томсона*, а $(\partial T / \partial p)_H$ называется *коэффициентом Джоуля – Томсона*.

Изменение температуры δT при малом изменении давления δp называется *дифференциальным эффектом Джоуля – Томсона*. Для дифференциального эффекта:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{V}{C_p} [\alpha_p T - 1]. \quad (11.1)$$

где $\alpha_p = \frac{(\partial V / \partial T)_p}{V}$ – *изобарический коэффициент теплового расширения*, C_p – *молярная теплоемкость при постоянном давлении*.

Из дифференциального эффекта Джоуля – Томсона (11.1) следует условие для температуры инверсии:

$$T_i \alpha_p = 1. \quad (11.2)$$

Температура инверсии T_i – такая исходная температура газа, при которой коэффициент Джоуля – Томсона равен нулю (температура не изменяется в процессе дросселирования). При температуре опыта $T < T_i$ дифференциальный эффект положителен $(\partial T / \partial p)_H > 0$, то есть при просачивании газа в область с меньшим давлением его температура понижается. И наоборот, при температуре опыта $T > T_i$ эффект Джоуля – Томсона отрицателен

$(\partial T/\partial p)_H < 0$, то есть в процессе дросселирования температура газа повышается.

При атмосферном давлении большинство газов (см. табл. 11.1) имеет достаточно высокую температуру инверсии (около 600°C). Исключение составляют водород ($T_{\text{инв}} = -80^\circ\text{C}$) и гелий ($T_{\text{инв}} = -222,5^\circ\text{C}$).

Таблица 11.1

**Значения критических температур и температур инверсий
для различных газов**

Газ	Критическая температура, К	Температура инверсии, К
Гелий-4, He	5,2	~50,5
Водород, H ₂	33,2	193
Азот, N ₂	126,3	621
Воздух (21% O ₂)	132,5	603
Кислород, O ₂	154,8	893
Метан, CH ₄	191,1	968

Процесс дросселирования может быть использован как для охлаждения газов, так и для их ожижения. Поэтому информация о температуре инверсии является очень важной. Например, чтобы при дросселировании температура водорода понижалась, его необходимо сначала охладить (например, жидким воздухом) до температуры ниже 200 К.

Если давления по разные стороны перегородки отличаются на конечное значение Δp , то процесс Джоуля – Томсона можно представить в виде последовательности квазистатических процессов, в каждом из которых давление меняется на бесконечно малое значение dp . В результате интегрирования (11.6) получаем формулу для интегрального эффекта ΔT как функцию dp

$$\Delta T = T_2 - T_1 = \int_0^p \left(\frac{dT}{dp} \right)_H dp. \quad (11.3)$$

Для газа Ван-дер-Ваальса дифференциальный эффект описывается формулой:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \approx \frac{1}{C_p} \left(\frac{2a}{RT} - b \right). \quad (11.4)$$

11.2. Задачи с решениями

Задача 11.2.1. Рассмотрим стационарное ламинарное течение газа по трубе с уменьшающимся сечением (рис. 11.2 а). Пусть скорость упорядоченного движения молекул газа в потоке одинакова вдоль диаметра трубы, то есть вся труба может считаться трубкой тока. Рассмотрим малый участок трубы I между двумя сечениями трубы, на котором скорость упорядоченного движения (скорость течения) изменяется от u до $u+du$ (на рисунке сечения обозначены как Σ_1 и Σ_2). Газ получает теплоту от внешнего источника. Количество теплоты, поступающее к выделенному объему газа за время dt , равно $\delta\bar{Q}$. Определите изменение удельной энтальпии $d\bar{H}$ данного объема газа за то же время dt . Трением газа о стенки трубки пренебречь.

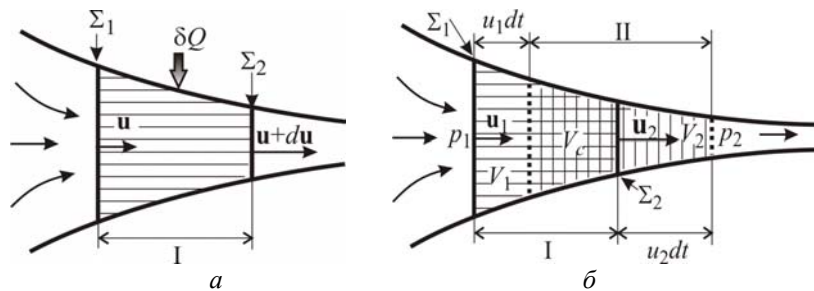


Рис. 11.2. Стационарное течение газа по трубе (см. условие задачи 11.2.1).

Решение

Выделенный объем газа, находящийся между сечениями Σ_1 и Σ_2 , за время dt переместится из состояния I (показано горизонтальной штриховкой) в состояние II (показано вертикальной штриховкой) (рис. 11.2 б).

Работу газа можно рассматривать в виде суммы двух слагаемых:

$$\delta A = \delta A' + \delta A'', \quad (11.5)$$

где $\delta A'$ – работа газа, идущая на увеличение кинетической энергии выделенной массы газа, $\delta A''$ – работа газа против сил статического давления (*работа проталкивания*).

Пусть общий для двух состояний объем газа равен V_c (заштрихован в сеточку). В состоянии I газ занимает объем $V_1 + V_c$, в со-

стоянии II объем – $V_2 + V_c$. Работа газа $\delta A'$ равна разности кинетических энергий объемов газа V_2 и V_1 :

$$\delta A' = \frac{1}{2} \Delta m_2 u_2^2 - \frac{1}{2} \Delta m_1 u_1^2, \quad (11.6)$$

где скорость в сечении Σ_1 равна u_1 , а в сечении Σ_2 равна $u_2 = u + du$.

Из-за неразрывности потока масса газа в объемах V_1 и V_2 одинакова:

$$\Delta m_1 = \rho_1 V_1 = \rho_2 V_2 = \Delta m_2 = \Delta m, \quad (11.7)$$

где ρ_1 и ρ_2 – плотности газа в объемах V_1 и V_2 , соответственно.

С учетом (11.17) элементарная работа (11.6) по увеличению кинетической энергии может быть записана в виде:

$$\delta A' = \Delta m \cdot u du. \quad (11.8)$$

Эта часть работы газа может быть использована и переведена в другие виды энергии. Например, газовый поток может вращать колесо турбины, совершая механическую работу $\delta A_{\text{мех}} = \delta A' = \Delta m \cdot u du$.

Работа газа против сил статического давления (работа проталкивания) равна произведению силы давления ($p\Sigma$) на перемещение $u dt$ в обоих сечениях (с учетом знаков):

$$\delta A'' = -(p_1 \Sigma_1) u_1 dt + (p_2 \Sigma_2) u_2 dt = -p_1 V_1 + p_2 V_2,$$

где p_1 – статическое давление газа в сечении Σ_1 , а p_2 – статическое давление в сечении Σ_2 .

Таким образом, элементарная работа по проталкиванию равна

$$\delta A'' = d(pV). \quad (11.9)$$

Подставляя выражения (11.8) и (11.9) в (11.5), получаем

$$\delta A = d(pV) + \Delta m \cdot u du \quad (11.10)$$

Из первого начала термодинамики для δQ имеем

$$\delta Q = dU + d(pV) + \Delta m \cdot u du,$$

и учитывая, что $U + pV = H$,

$$\delta Q = dH + \Delta m \cdot u du.$$

Разделив полученное выражение на Δm , получаем значение удельной теплоты и удельной энтальпии:

$$\delta \bar{Q} = d\bar{H} + u du, \quad d\bar{H} = \delta \bar{Q} - u du. \quad (11.11)$$

Таким образом, количество теплоты, подводимое к движущемуся газу, идет на увеличение его энтальпии и кинетической энергии направленного движения потока.

Замечания.

1. Если процесс истечения газа является адиабатическим, то техническая работа $\delta \bar{A}_{\text{тех}} = u du$ совершается за счет уменьшения энтальпии газа (11.11):

$$u du = -d\bar{H}.$$

2. Учитывая, что $\delta A = p dV$, запишем (11.10) в виде:

$$p dV = d(pV) + \Delta m \cdot u du. \quad (11.12)$$

Отсюда для технической работы находим:

$$\delta \bar{A}_{\text{тех}} = u du = p d\bar{V} - d(p\bar{V}), \quad \Delta \bar{A}_{\text{тех}} = \int_{\bar{V}_1}^{\bar{V}_2} p d\bar{V} - (p_2 \bar{V}_2 - p_1 \bar{V}_1).$$

Используя (11.1), элементарную техническую работу можно также записать в виде

$$u du = -\bar{V} dp, \quad (11.13)$$

где \bar{V} – объем единицы массы. Из (11.13) следует, что знаки du и dp всегда противоположны: скорость увеличивается там, где падает давление.

Ответ: $d\bar{H} = \delta \bar{Q} - u du$.

Задача 11.2.2 Определите дифференциальное изменение температуры газа $(\partial T / \partial p)_S$ при адиабатическом обратимом детандировании, считая известными теплоемкость газа C_p , коэффициент теплового расширения α_p и начальные параметры T и V .

Решение

Так как при детандировании $S = \text{const}$, то

$$dH = T dS + V dp = V dp. \quad (11.14)$$

Для дифференциала энтальпии dH в выбранных переменных T и p имеем

$$\begin{aligned} dH &= \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp = \\ &= C_p dT - \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right] dp. \end{aligned} \quad (11.15)$$

С учетом (11.15) и (11.14) получаем

$$C_p dT - \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right] dp = V dp. \quad (11.16)$$

Из (11.16) окончательно находим

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \frac{T \left(\partial V / \partial T \right)_p}{C_p} = TV \frac{\alpha_p}{C_p}. \quad (11.17)$$

Так как для любого газа $(\partial V / \partial T)_p > 0$, то любой газ при адиабатическом обратимом расширении ($dp < 0$) всегда охлаждается ($dT < 0$).

Замечание. Для решения задачи можно было непосредственно использовать выражение для дифференциала энтропии в (p, T) переменных: $dS = C_p(dT/T) - (\partial V / \partial T)_p dp$ при $dS = 0$.

$$\text{Ответ: } \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = TV \frac{\alpha_p}{C_p}.$$

Задача 11.2.3. Теплоизолированный цилиндр разделен пористой перегородкой A (рис. 11.1) с достаточно низкой теплопроводностью. Давления газа p_1 и p_2 по разные стороны перегородки поддерживаются постоянными, причем $p_1 = p_2 + \Delta p$. Газ совершает процессе Джоуля – Томсона.

1) Покажите, что в отличие от процесса Гей-Люссака (внутренняя энергия $U = \text{const}$) процесс Джоуля – Томсона является изоэнтальпическим.

2) Получите формулу (11.1) для расчета дифференциального эффекта Джоуля – Томсона.

Решение

1. Рассмотрим процесс дросселирования некоторого количества газа, который в первой части цилиндра занимает объем V_1 и находится под давлением p_1 , а во второй части – объем V_2 под давлением p_2 . Работа газа в процессе дросселирования, пока он еще находится в первой части цилиндра, отрицательна (работа совершается над газом): $\Delta A_1 = -p_1 V_1$, а при переходе во вторую часть – положительна (работу совершает сам газ): $\Delta A_2 = p_2 V_2$. Поскольку процесс расширения производится адиабатически ($\Delta Q = 0$), то согласно I началу термодинамики $\Delta U = -\Delta A$, где $\Delta U = U_2 - U_1$ – изменение внутренней энергии этого газа, а $\Delta A = \Delta A_1 + \Delta A_2$. Таким образом, получаем: $U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2$ или $U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2$, то есть в процессе дросселирования энтальпия газа остается постоянной:

$$H = \text{const.} \quad (11.18)$$

Заметим, что условие постоянства энтальпии можно было получить, основываясь на результате задачи **11.2.1**:

$$\delta \bar{Q} = d\bar{H} + u du,$$

где для адиабатического процесса $\delta \bar{Q} = 0$, а изменением скорости при медленном протекании газа можно пренебречь ($du \approx 0$).

2. Для вычисления дифференциального эффекта Джоуля – Томсона (изменения температуры dT при малом изменении давления dp) воспользуемся формулой (11.15) для дифференциала энтальпии в переменных T и p :

$$dH = C_p dT - \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right] dp,$$

из которой при $dH = 0$ находим:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{V}{C_p} \left[\frac{T}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - 1 \right]. \quad (11.19)$$

где $(\partial T / \partial p)_H$ — коэффициент Джоуля – Томсона. Поскольку $(\partial V / \partial T)_p / V = \alpha_p$ — изобарический коэффициент теплового расширения, окончательно для дифференциального эффекта получа-

ем:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{V}{C_p} [T\alpha_p - 1].$$

Ответ:
$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{V}{C_p} \left[\frac{T}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - 1 \right].$$

Задача 11.2.4. Получить формулу для дифференциального эффекта Джоуля – Томсона в случае газа Ван-дер-Ваальса, пренебрегая квадратами и более высокими степенями постоянных a и b в уравнении Ван-дер-Ваальса.

Решение

Используя для коэффициента Джоуля – Томсона формулу

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{V}{C_p} [T\alpha_p - 1]$$

и выражение для коэффициента изобарического расширения газа Ван-дер-Ваальса

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT}\right)_p = \frac{V^2 R (V - b)}{V^3 RT - 2a(V - b)^2},$$

имеем

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{\frac{2a}{RT}(1 - b/V)^2 - b}{C_p \left[1 - \frac{2a}{RTV}(1 - b/V)^2 \right]}. \quad (11.20)$$

Знак изменения температуры в процессе Джоуля – Томсона (в отличие от процесса Гей-Люссака и детандирования) зависит от соотношения сил отталкивания и притяжения в газе, т.е. для конкретного газа (a и b заданы) – от его объема (плотности) и температуры.

Из (11.20) находим температуру инверсии, при которой эффект Джоуля – Томсона для газа Ван-дер-Ваальса равен нулю:

$$T_i = \frac{2a(V - b)^2}{RbV^2}. \quad (11.21)$$

Для достаточно высоких температур можно получить зависимость давления от температуры инверсии для газа Ван-дер-Ваальса (сплошная линия на рис. 11.3а):

$$p = \frac{2}{3b}RT_i - \frac{1}{3a}RT_i^2.$$

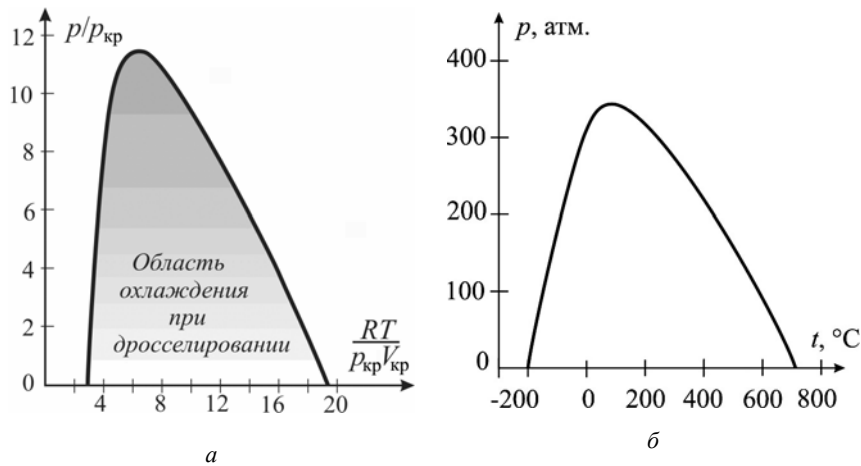


Рис. 11.3. Кривые инверсии (зависимость давления от температуры) в приведенных координатах: p/p_c , и $RT/(p_c V_c)$ (а) и для воздуха, рассчитанная по уравнению Ван-дер-Ваальса (б).

Кривая инверсии (зависимость давления от температуры), представленная на рис. 11.3 а в приведенных координатах: $p/p_{кр}$, и $RT/(p_{кр}V_{кр})$, где $p_{кр}$ – критическое давление, $V_{кр}$ – молярный критический объем, подтверждается экспериментально для большинства газов. Заметное отклонение от кривой, изображенной на рис. 11.3 а наблюдается только для легких газов: гелия и водорода. На рис. 11.3 б изображена кривая инверсии для воздуха, рассчитанная по уравнению Ван-дер-Ваальса.

Пренебрежение квадратичными членами по a и b означает выполнение условий:

$$\frac{b}{V} \ll 1 \quad \text{и} \quad \frac{2a}{RTV} \ll 1. \quad (11.22)$$

Это возможно при не очень больших давлениях: до $(10^7 - 10^8)$ Па. При указанных приближениях (11.22) уравнение

(11.20) приобретает вид

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \approx \frac{1}{C_p} \left(\frac{2a}{RT} - b\right) \quad (11.23)$$

Из (11.23) находим температуру инверсии, при которой дифференциальный эффект Джоуля – Томсона для газа Ван-дер-Ваальса при указанных приближениях равен нулю:

$$T_i = \frac{2a}{Rb}. \quad (11.24)$$

Если $T < T_i$, то газ при дросселировании охлаждается (*положительный эффект Джоуля – Томсона*), а если $T > T_i$, то газ нагревается (*отрицательный эффект*).

Замечание. В приближении (11.22) температура инверсии не зависит от объема. Другими словами, формула (11.24) дает предельное значение температуры инверсии при $V \rightarrow \infty$.

Ответ:
$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \approx \frac{1}{C_p} \left(\frac{2a}{RT} - b\right).$$

Задача 11.2.5. Определить, при каких температурах гелий в опыте Джоуля – Томсона охлаждается при дросселировании, если критическая температура гелия $T_{кр} = 5,2$ К, и состояние гелия описывается уравнением Ван-дер-Ваальса.

Решение

Критическая температура и температура инверсии газа связаны с постоянными Ван-дер-Ваальса соотношениями:

$$T_{кр} = \frac{8a}{27Rb} \text{ и } T_i = \frac{2a}{Rb}.$$

Таким образом, получаем

$$T_i = 6,75 T_{кр} = 6,75 \cdot 5,2 \approx 35 \text{ К}.$$

Следовательно, если $T < 35$ К, то гелий при дросселировании охлаждается.

Замечание. Формула (11.20) для изменения температуры в опыте Джоуля – Томсона получена в грубом приближении, но довольно хорошо согласуется с опытом. Опыт дает $T_i = 52$ К; более точные расчеты – 50,5 К.

В реальных условиях дросселирование гелия проводится при $\Delta p \approx 3 \cdot 10^6$ Па (интегральный эффект). Температура инверсии ≈ 14 К.

Ответ: $T < T_i = 6,75 T_{кр} \approx 35$ К.

Задача 11.2.6. Найти понижение температуры воздуха при его дросселировании, если разность давлений $\Delta p = 10^5$ Па. Опыт проводится при $T = 300$ К. Постоянные Ван-дер-Ваальса для воздуха: $a = 0,139^6$ Па/моль², $b = 3,9 \cdot 10^{-5}$ м³ / моль. Теплоемкость воздуха $C_p = 29,4$ Дж/(моль·К).

Решение

Поскольку давления по разные стороны от перегородки отличаются на конечное значение, то процесс Джоуля – Томсона можно представить в виде последовательности квазистатических процессов, в каждом из которых давление меняется на бесконечно малое значение dp . В результате интегрирования (11.23) получаем формулу для интегрального эффекта:

$$\Delta T = \frac{\Delta p}{C_p} \left(\frac{2a}{RT} - b \right). \quad (11.25)$$

Воспользовавшись (11.25), находим изменение температуры воздуха при дросселировании:

$$\Delta T = -\frac{10^5}{29,4} \left(\frac{2 \cdot 0,139}{8,31 \cdot 300} - 3,9 \cdot 10^{-5} \right) = -0,24 \text{ К}.$$

Ответ: $\Delta T = -0,24$ К.

Задача 11.2.7. Полагая, что газ подчиняется уравнению Ван-дер-Ваальса, найти уравнение кривой инверсии $T_i(V)$ – зависимость температуры инверсии от начального объема для интегрального эффекта Джоуля – Томсона, т.е. уравнение такой кривой в координатах T_i-V , при переходе через которую эффект Джоуля – Томсона меняет знак.

Решение

Для вычисления интегрального эффекта Джоуля – Томсона в случае газа Ван-дер-Ваальса удобнее исходить непосредственно из

условия постоянства энтальпии $H = \text{const}$. Предположим, что в конечном состоянии газ является идеальным. Для энтальпии моля газа в начальном состоянии (газа Ван-дер-Ваальса) имеем

$$H_{\text{ВдВ}} = C_V T_1 - \frac{a}{V_1} + p_1 V_1.$$

Для энтальпии газа в конечном состоянии (идеального газа) -

$$H_{\text{ид}} = C_V T_2 + p_2 V_2.$$

Тогда из условия $H = \text{const}$ получаем

$$C_V T_1 - \frac{a}{V_1} + p_1 V_1 = C_V T_2 + p_2 V_2.$$

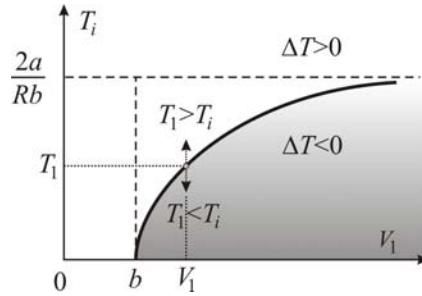


Рис.11.4 Кривая инверсии интегрального эффекта Джоуля – Томсона.

Учитывая, что для газа Ван-дер-Ваальса $p_1 = \frac{RT_1}{V_1 - b} - \frac{a}{V_1^2}$, а для

идеального газа $p_2 V_2 = RT_2$, получаем

$$C_V T_1 - \frac{a}{V_1} + \frac{RT_1 V_1}{V_1 - b} - \frac{a}{V_1} = (C_V + R) T_2.$$

Отсюда легко найти интегральное изменение температуры

$$(T_2 - T_1)(C_V + R) = \frac{RT_1 b}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1},$$

или в приближении $C_V + R = C_p$:

$$\Delta T = \frac{1}{C_p} \left[\frac{RT_1 b}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1} \right].$$

Уравнение кривой инверсии получим, положив $\Delta T = 0$:

$$T_i = \frac{2a}{Rb} \left[1 - \frac{b}{V_1} \right]. \quad (11.26)$$

График зависимости T_i от начального объема V_1 , описываемый (11.26) представлен на рис. 11.4.

Если перед дросселированием состояние газа (T_1, V_1) соответствует точке, лежащей на кривой инверсии, то в процессе дросселирования $\Delta T = 0$. Если точка находится в области $T_1 < T_2$ (затемнена на рис. 11.4), то температура газа понижается ($\Delta T < 0$), если $T_1 > T_2$ газ нагревается ($\Delta T > 0$). Чтобы газ, имеющий объем V_1 , охлаждался в процессе Джоуля – Томсона, его температура T должна быть меньше T_i (см. рис. 11.4). Для достаточно разреженного газа температура инверсии равна $2a/Rb$, т.е. совпадает с температурой инверсии (11.2) дифференциального эффекта Джоуля – Томсона.

Ответ: $T_i = \frac{2a}{Rb} \left[1 - \frac{b}{V_1} \right].$

11.3. Задачи для самостоятельного решения

Задача 11.3.1. Покажите, что при температуре инверсии T_i разность теплоемкостей $C_p - C_V$ равна $V(\partial p / \partial T)_V$.

Ответ: Используя соотношение $C_p - C_V = T(\partial p / \partial T)_V \times (\partial V / \partial T)_p$ и учитывая, что в точке инверсии $T(\partial V / \partial T)_p = V$, получаем $C_p - C_V = V(\partial p / \partial T)_V$.

Задача 11.3.2. Сравните понижение температуры газа при дросселировании $(dT)_H$ и адиабатическом расширении $(dT)_S$ при одном и том же понижении давления dp .

Ответ: Используя выражение $dS(T, p)$ для адиабатического процесса, при $dS = 0$ имеем

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{TV}{C_p} \alpha_p.$$

Для процесса дросселирования

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{V}{C_p} [T\alpha_p - 1].$$

Таким образом, различие температурных эффектов:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S - \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{TV}{C_p} \alpha_p - \frac{V}{C_p} [T\alpha_p - 1] = \frac{V}{C_p}.$$

Полученный результат показывает, что для понижения температуры целесообразнее использовать адиабатическое расширение, а не дросселирование. Однако процесс дросселирования может регулироваться степенью открытости дроссельного вентиля.

Задача 11.3.3. Вычислите коэффициент дифференциального эффекта Джоуля – Томсона для двух газов Ван-дер-Ваальса: (1) $a = 0$, $b \neq 0$ и (2) $a \neq 0$, $b = 0$.

Ответ: 1) $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{-b}{C_p} < 0$, 2) $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{2a/V}{C_p [p - a/V^2]}.$

Задача 11.3.4. Водяной пар дросселируется при пропускании через клапан от давления $p_1 = 3,5$ МПа до давления $p_2 = 2,5$ МПа, имея исходную температуру $T_1 = 350^\circ\text{C}$. Определить температуру пара T_2 за клапаном. Изобарическая теплоемкость пара при температуре T_1 равна $C_p = 19,06$ Дж/моль.

Ответ: $\Delta T = \frac{\Delta p}{C_p} \left(\frac{2a}{RT} - b \right) \approx -9,5^\circ$, и

$$T_2 = T_1 + \frac{\Delta p}{C_p} \left(\frac{2a}{RT} - b \right) \approx 340,5^\circ\text{C}.$$

Литература

1. Матвеев А.Н. Молекулярная физика. М: Высшая школа, 1981, § 33.
2. Кикоин А.К. Кикоин И.К. Молекулярная физика. 3-е изд. СПб: Лань, 2007, § 111.

3. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Т.П. Термодинамика и молекулярная физика. М: Наука. 1990, § 104.
4. Миронова Г.А., Михеева Л.Ф., Попов В.В. Разработка семинаров по молекулярной физике. М: Изд-во Московского университета, 1988, с.142–147.
5. Касандрова О.Н., Матвеев А.Н., Попов В.В. Пособие по решению задач молекулярной физики. М: Изд-во Московского университета, 1974, раздел VI.
6. Миронова Г.А., Брандт Н.Н., Салецкий А.М. Молекулярная физика и термодинамика в вопросах и задачах. М: Физический факультет МГУ, 2010, гл.13.

Глава 12

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

12.1. Теоретический материал

Фазовый переход – переход из одного макроскопического состояния в другое в системе, содержащей большое (макроскопическое) число частиц.

В однокомпонентных системах фазовый переход связан с изменением фазового состояния без изменения химического состава и происходит при определенных значениях параметров (температуры, давления, индукции магнитного поля и т.п.), определяющих *точку фазового перехода* (фазового равновесия). При фазовых переходах могут разрушаться и/или создаваться как новые межмолекулярные связи, так и изменяться внутримолекулярные связи. Фазовые переходы также происходят в многокомпонентных системах при химических реакциях. При этом изменяются внутримолекулярные связи.

Итак, фазовые переходы – это физико-химические изменения в системе, происходящие при постоянных давлении и температуре (изобарно-изотермические) и описываемые потенциалом Гиббса.

Особенностью фазового перехода является резкое (скачкообразное) изменение некоторых свойств вещества. В течение фазового превращения система оказывается очень чувствительной к слабым внешним воздействиям.

Агрегатные состояния – состояния одного и того же вещества в различных интервалах температур и давлений: твердое, жидкое, газообразное и состояние плазмы. Ниже будут рассматриваться первые три состояния.

Фазовое равновесие – сосуществование без изменения сколько угодно долго соприкасающихся между собой фаз.

Правило фаз Гиббса (для фазовых переходов первого рода): в системе, содержащей k компонентов и N фаз, при условии, что каждый компонент присутствует во всех N фазах, при равновесии число фаз не превосходит числа компонентов плюс два:

$$N \leq k + 2. \quad (12.1)$$

Число термодинамических степеней свободы – число параметров j , которые можно произвольно изменять, не меняя числа фаз в системе и не нарушая равновесия:

$$j = (k + 2) - N. \quad (12.2)$$

Например, для идеального газа (однокомпонентной $k = 1$ и однофазной $N = 1$ системы) $j = 2$, то есть имеются только два независимых параметра, о чем говорилось ранее. Для смеси из двух идеальных газов ($k = 2$, $N = 1$):

$j = 3$. В качестве третьего параметра выступает концентрация одного из компонентов.

Классификация фазовых переходов по Эренфесту.

Фазовые переходы I рода. При фазовых переходах I рода химический потенциал (потенциал Гиббса, нормированный на один моль вещества) изменяется непрерывно. При температуре фазового перехода $T_{\text{фп}}$ происходит скачкообразное изменение энтальпии H , энтропии S и молярного объема V .

Теплоемкость C_p , изотермический коэффициент сжимаемости χ_T , изобарический коэффициент теплового расширения α_p при фазовом переходе I рода неограниченно возрастают.

Фазовые переходы II рода. При фазовых переходах II рода, как и при переходах I рода, химический потенциал μ изменяется непрерывно и при равновесии фаз $\mu_1 = \mu_2$ (рис. 12.1). Энтальпия, энтропия и молярный объем изменяются непрерывно.

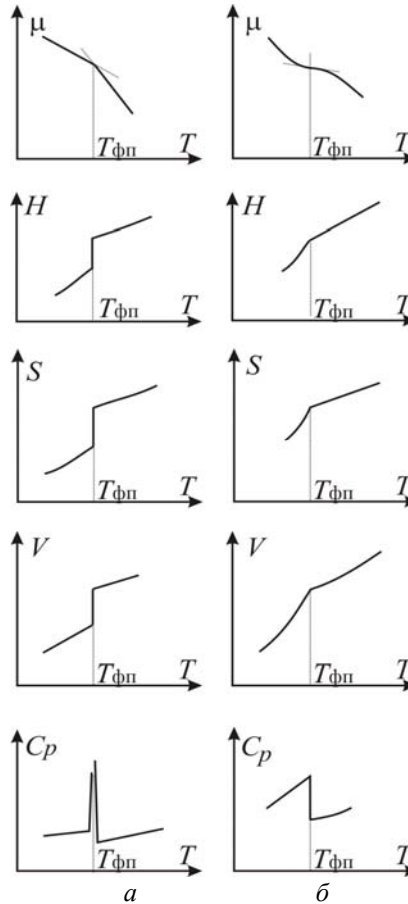


Рис. 12.1. Сравнение поведения термодинамических потенциалов вблизи температуры фазового перехода $T_{\text{фп}}$ при фазовых переходах I рода (а) и фазовых переходах II рода (б).

Теплоемкость изменяется не скачком, а начинает возрастать при температурах меньших $T_{\text{фп}}$, когда в разных частях существующей фазы начинают образовываться области новой фазы (рис.12.1б).

В связи с тем, что H , S и V определяются первыми частными производными потенциала Гиббса, а C_p , χ_T и α_p – вторыми, то фазовыми переходами I рода называются переходы, при которых в точке перехода испытывают скачок *первые частные производные* от потенциала Гиббса, а фазовыми переходами **II рода** называются переходы, при которых испытывают скачок *вторые частные производные* от потенциала Гиббса.

Следует отметить, что существуют системы, фазовые переходы в которых одновременно обладают чертами как фазовых переходов первого рода, так и второго. Такие переходы свойственны, например, полимеров, для которых поверхность раздела между фазами столь узка, что энергетические потери на ее создание пренебрежимо малы. В этом случае появление зародыша новой фазы не требует затрат энергии, преодоления потенциального барьера, делающего возможным существование метастабильных состояний в системах, испытывающих фазовые переходы первого рода.

Основные особенности фазовых переходов I рода. Рассмотрим фазовые равновесия между различными агрегатными состояниями, относящимися к переходам I рода.

К фазовым переходам I рода между различными агрегатными состояниями относятся следующие переходы:

Газ	<i>Конденсация</i> \leftrightarrow <i>Испарение</i>	Жидкость,
Жидкость	<i>Кристаллизация</i> \leftrightarrow <i>Плавление</i>	Твердое тело,
Твердое тело	<i>Сублимация</i> \leftrightarrow <i>Конденсация</i>	Газ.

Парообразование – переход вещества из конденсированной фазы (жидкой или твердой) в газовую.

Испарение – парообразование, происходящее только с поверхности жидкости. Оно происходит при любой температуре, но его интенсивность зависит от температуры и природы жидкости.

Кипение жидкости – процесс парообразования по всей массе жидкости, когда у стенок и внутри жидкости образуются пузырьки пара. При кипении внешнее давление равно давлению насыщенного пара, соответствующего данной температуре кипения.

Отметим основные особенности фазовых переходов I рода.

1) При переходе поглощается (или выделяется) некоторое количество теплоты $L = \Delta Q = T\Delta S$, называемое *скрытой теплотой*, связанное со скачком энтропии (рис.12.1). Заметим, что теплота $L = \Delta Q$ в точке фазового перехода расходуется на перестройку структуры системы, а не на повышение ее температуры.

2) При переходе происходит скачок ΔV молярного (и удельного) объема вещества.

3) В точке перехода теплоемкость неограниченно возрастает:

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p \xrightarrow{T=\text{const}} \infty.$$

4) Возможно существование метастабильных состояний, таких, как переохлажденный пар (или жидкость), перегретая жидкость.

Конденсация – процесс, обратный парообразованию.

p – T диаграмма агрегатных состояний вещества. Температура T и давление p фазового перехода связаны между собой, и на P – T диаграмме *точки фазового равновесия* (фазового перехода) образуют *кривую фазового равновесия* (рис.12.2,*a*), которая описывается *уравнением Клапейрона – Клаузиуса*:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_{12}}{T(V_2 - V_1)}, \quad (12.3)$$

где $(V_2 - V_1)$ – разность молярных объемов фаз, L_{12} – молярная теплота фазового перехода $1 \rightarrow 2$. В общем случае L_{12} и $(V_2 - V_1)$ зависят от температуры. Уравнение (12.3) – дифференциальное и выполняется в точках на кривой равновесия фаз. Кривая равновесия фаз называется также линией сосуществования двух фаз, или границей области существования каждой из фаз.

Кривые AO , AB и AK делят p – T -плоскость на три области однофазных состояний (рис. 12.2,*a*). Кривая OA – **кривая сублимации** (линия сосуществования твердой и газовой фаз), AB – **кривая плавления** (линия сосуществования твердой и жидкой фаз). Для кривой

AK можно выбрать любое из трех названий, отражающих характер и структуру этих состояний:

Зависимость давления насыщенного пара от температуры	\Leftrightarrow	Кривая фазового равновесия жидкость – пар	\Leftrightarrow	Кривая кипения
--	-------------------	---	-------------------	-------------------

Точка K (рис. 12.2, а, б) – критическая точка. Обходя критическую точку по траектории 1–2 как показано на рис. 12.2, можно осуществить непрерывный (без расслоения на две фазы) переход из жидкой фазы в газообразную. В этом случае, строго говоря, в течение процесса невозможно указать, какие состояния являются одной фазой, а какие – другой. Критическая точка может существовать только для фаз, различающихся количественно, а не качественно.

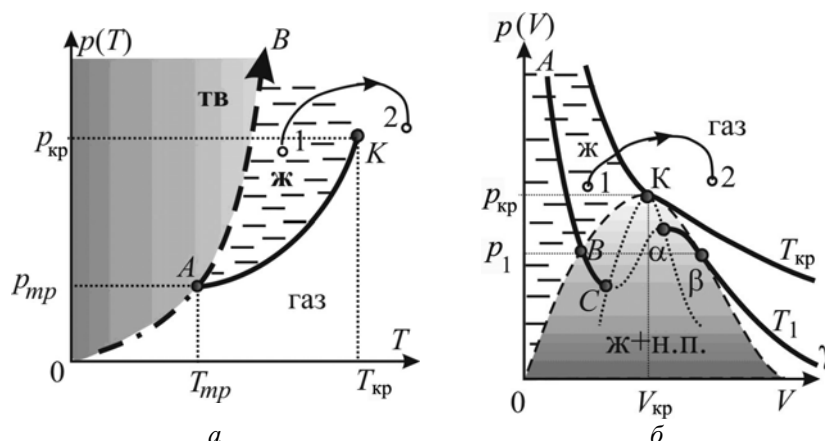


Рис. 12.2. Жидкое (заштрихованная область), газообразное (белое поле) состояния. Затемненная область на p - V диаграмме (рис. б) – состояния равновесия жидкости и ее насыщенного пара. Затемненная область на p - T диаграмме (рис. а) – твердое состояние вещества. K – критическое состояние, A – тройная точка. Сплошные линии на p - V диаграмме – изотермы. На p - T диаграмме сплошная линия AK характеризует состояния равновесия газа и жидкости, штриховая линия AB – жидкого и твердого состояний, штрихпунктирная линия OA – твердого и газообразного состояний.

Уравнения, описывающие кривые $p(T)$ равновесия фаз, имеют следующий вид:

$$\text{для кривой сублимации} - \frac{dp}{dT} = \frac{L_{\text{кр}}}{T(V_{\text{п}} - V_{\text{ТВ}})},$$

$$\begin{aligned} \text{для кривой плавления} - \quad \frac{dp}{dT} &= \frac{L_{\text{пл}}}{T(V_{\text{ж}} - V_{\text{тв}})}, \\ \text{для кривой испарения} - \quad \frac{dp}{dT} &= \frac{L_{\text{исп}}}{T(V_{\text{п}} - V_{\text{ж}})}. \end{aligned}$$

При испарении и сублимации теплота поглощается: $L_{12} > 0$ и $dp/dT > 0$. При плавлении: $L_{12} > 0$, для большинства веществ $dp/dT > 0$, но для некоторых веществ (вода, висмут, чугун и др.) $dp/dT < 0$ с ростом давления температура плавления понижается.

Таким образом, уравнение Клапейрона – Клаузиуса позволяет получить информацию о том, в каком направлении сместится равновесное состояние системы при изменении какого-либо из параметров. Например, при $V_{\text{ж}} - V_{\text{тв}} > 0$ равновесие жидкого и твердого состояний наблюдается при больших давлениях, а при $V_{\text{ж}} - V_{\text{тв}} < 0$ при меньших давлениях.

Поскольку фазовый переход происходит при постоянных давлении и температуре, скрытая теплота перехода L_{12} , называемая *теплотой плавления* (при фазовом переходе твердое состояние \leftrightarrow жидкость) или *теплотой испарения* (при фазовом переходе жидкость \leftrightarrow газ), равна разности энтальпий одного и того же количества вещества при температуре фазового перехода в разных агрегатных состояниях:

$$L_{\text{пл}} = H_{\text{ж}} - H_{\text{тв}} = \Delta H_{\text{ж-т}}, \quad (12.4)$$

$$L_{\text{исп}} = H_{\text{г}} - H_{\text{ж}} = \Delta H_{\text{г-ж}}. \quad (12.5)$$

Поскольку энтальпия является термодинамическим потенциалом, то изменение энтальпии $\Delta H = T\Delta S$ при постоянных давлении и температуре не зависит от формы пути. Поэтому в расчетах удобнее использовать энтальпию, а не теплоту. Так, например, сублимацию вещества можно рассматривать как последовательное превращение твердого вещества в жидкое, а затем в парообразное: $L_{\text{тв-п}} = L_{\text{тв-ж}} + L_{\text{ж-п}}$.

p - V -диаграмма переходов жидкость \leftrightarrow (жидкость + насыщенный пар) \leftrightarrow газ. Равновесное давление пара над жидкостью в закрытом сосуде называется **давлением насыщенного пара**.

Поскольку $(\partial p / \partial V)_T < 0$, и для жидкости, и для газа увеличение объема сопровождается уменьшением давления. На рис. 12.2,б

изотерма, соответствующая температуре T_1 , для жидкости представлена кривой ABC , для пара – $\alpha\beta\gamma$. Участок BC изотермы для жидкости (перегретая жидкость) и участок $\alpha\beta$ изотермы для газа (переохлажденный пар) соответствуют метастабильным состояниям. *Метастабильные состояния* неустойчивы. Превращение метастабильной фазы в стабильную происходит из-за случайного (флуктуационного) образования небольших скоплений (зародышей) стабильной фазы в области метастабильной фазы. Кроме того, переход может произойти самопроизвольно при слабом внешнем воздействии.

Точки C и α соответствуют экстремумам изотермы: $(\partial p / \partial V)_T = 0$. Изотермы жидкости и газа не стыкуются, в противном случае в области C – α нарушалось бы термодинамическое неравенство $(\partial p / \partial V)_T < 0$. Между состояниями жидкости B и газа β стабильными являются двухфазные состояния, характеризующиеся горизонтальным отрезком B – β . Фазовое равновесие (расслоение) на участке B – β имеет место при давлении p_1 , соответствующем температуре T_1 .

T – V -диаграмма двух агрегатных состояний. На T – V -диаграмме двухфазные состояния жидкость – пар (рис. 12.3,а) занимают целую область, также как и на p – V -диаграмме. Изотерма T_1 – прямая линия.

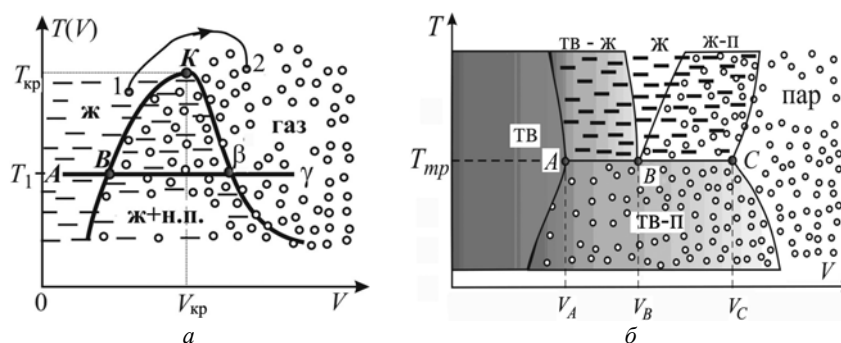


Рис. 12.3. (а) T – V диаграмма вблизи критической точки K . (б) Схематическое изображение на T – V диаграмме состояний вблизи тройной точки, которая изображена в виде линии ABC . V_A – объем вещества в твердом состоянии, V_B – в жидком, V_C – в парообразном, $V_{кр}$ – критический объем. Область жидких состояний заштрихована, область газообразных состояний отмечена кружками, область твердых состояний затемнена.

На рис. 12.3,б схематически изображены состояния вблизи *тройной точки* на T - V -диаграмме. Тройная точка соответствует состоянию, когда в термодинамическом равновесии находятся сразу три фазы вещества.

Условия равновесия фаз. При изобарно-изотермических процессах термодинамическим потенциалом является потенциал Гиббса $G(p, T)$, который при переходе dv молей из первой фазы во вторую изменяется на величину

$$dG = (G_m^{(2)} - G_m^{(1)})dv, \quad (12.6)$$

где G – полный потенциал Гиббса всей системы, $G_m^{(1)}$ и $G_m^{(2)}$ – молярные потенциалы первой и второй фаз, равные их молярным химическим потенциалам.

В случае изобарно-изотермического процесса, *самопроизвольный переход* dv возможен, если

$$dG \leq 0 \text{ или } G^{(2)} \leq G^{(1)}. \quad (12.7)$$

Другими словами, самопроизвольно вещество может переходить только из фазы с большим значением потенциала Гиббса G в фазу с меньшим его значением.

Если $G^{(2)} < G^{(1)}$, то процесс будет идти до тех пор, пока переход во вторую фазу не завершится, и первая фаза не исчезнет.

Если молярные потенциалы Гиббса обеих фаз равны:

$$G^{(2)} = G^{(1)}, \quad (12.8)$$

то процессы перехода идут в обоих направлениях, и фазы 1 и 2 находятся в термодинамическом равновесии. Кроме равенства потенциалов Гиббса, при фазовом равновесии равны соответствующие температуры и давления.

Разделив (12.8) на число Авогадро, получаем равенство потенциалов Гиббса в расчете на одну частицу для каждой из фаз, то есть *равенство химических потенциалов*:

$$\mu^{(2)} = \mu^{(1)}, \quad (12.9)$$

что также является *условием равновесия фаз*.

Таким образом, точка пересечения кривых $G(T)$ для двух фаз вещества соответствует состоянию, когда обе фазы находятся в термодинамическом равновесии и их химические потенциалы равны: $\mu_1 = \mu_2$. Учитывая также, что при любом термодинамическом равновесии температура и давление (в отсутствие внешних полей) любых частей системы одинаковы, получаем полную систему уравнений, описывающую условия термодинамического равновесия фаз:

$$\left. \begin{aligned} T_1 &= T_2, \\ P_1 &= P_2, \\ \mu_1 &= \mu_2. \end{aligned} \right\} \quad (12.10)$$

Заметим, что из (12.10) нельзя получить информации о количественном соотношении фаз, находящихся в термодинамическом равновесии. Чтобы определить, какое количество вещества находится в той или иной фазе, надо знать предысторию: каково начальное состояние вещества, и какое количество энергии система получила (или отдала).

Изменение энтропии системы при фазовом переходе I рода. Пусть две фазы одного и того же вещества находятся в термодинамическом равновесии, например ν_1 молей льда и ν_2 молей жидкой воды. При любом изменении равновесия

$$\nu_1 + \nu_2 = \text{const}.$$

Пусть при постоянном давлении система получает количество теплоты δQ , состояние равновесия нарушается, и для его восстановления $d\nu_1$ молей льда переходят в жидкую фазу $\text{H}_2\text{O}_{\text{ТВ}} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{\text{Ж}}$:

$$d\nu_2 = -d\nu_1 = d\xi > 0.$$

Величина ξ имеет смысл *химической переменной*. При этом все *экстенсивные* параметры и свойства системы, например полный объем и полная энтропия, претерпевают изменения:

$$dV = V_{m,\text{ТВ}} d\nu_1 + V_{m,\text{Ж}} d\nu_2,$$

или

$$\begin{aligned} dV &= (V_{m,\text{Ж}} - V_{m,\text{ТВ}}) d\xi; \\ dS &= S_{m,\text{ТВ}} d\nu_1 + S_{m,\text{Ж}} d\nu_2, \end{aligned} \quad (12.11)$$

или

$$dS = (S_{m,ж} - S_{m,тв}) d\xi. \quad (12.12)$$

В общем виде для изменения экстенсивного свойства термодинамической системы $d\Phi_{\text{экт}}$ имеем:

$$d\Phi_{\text{экт}} = (\Phi_{m,ж} - \Phi_{m,тв}) d\xi = \Delta\Phi_{m,\text{экт}} d\xi, \quad (12.13)$$

где $V_{m,тв}$, $V_{m,ж}$, $S_{m,тв}$, $S_{m,ж}$ – молярные объемы и энтропии соответствующих фаз вещества, $d\Phi_{\text{экт}}$ – бесконечно малое изменение экстенсивного свойства термодинамической системы, $\Delta\Phi_{m,\text{экт}}$ – разность молярного свойства для двух фаз в данной точке перехода.

Так как процесс происходит при постоянном давлении, то полученная системой (лед + вода) теплота $\delta Q = TdS$ равна изменению энтальпии dH системы. Поскольку энтальпия является экстенсивной функцией, то на основании (12.13) получаем

$$TdS = dH = \Delta H_{m,\text{пл}} d\xi = L_{m,\text{пл}} d\xi, \quad (12.14)$$

где $\Delta H_{m,\text{пл}}$ – молярная энтальпия плавления, равная молярной теплоте плавления $L_{m,\text{пл}}$.

Из (12.14) с учетом (12.12) для изменения энтропии системы при плавлении $d\xi$ молей имеем:

$$dS = \frac{dH}{T} = \frac{H_{m,\text{пл}} d\xi}{T} = \frac{L_{m,\text{пл}} d\xi}{T} = (S_{m,ж} - S_{m,тв}) d\xi. \quad (12.15)$$

Если весь лед расплавится, то:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{H_{m,\text{пл}} v_1}{T} = \frac{L_{m,\text{пл}} v_1}{T} = (S_{m,ж} - S_{m,тв}) v_1. \quad (12.16)$$

Если после плавления вода нагревается при том же постоянном давлении, то энтропия увеличивается еще на величину (при условии $C_{p,ж} = \text{const}$)

$$\Delta S' = \int_{T_{\text{пл}}}^T \frac{\delta Q_p}{T} = \int_{T_{\text{пл}}}^T \frac{C_{p,ж} dT}{T} = C_{p,ж} \ln \frac{T}{T_{\text{пл}}}. \quad (12.17)$$

Таким образом, калориметрические измерения энтальпии фазовых переходов ΔH и температурной зависимости теплоемкости $C_p(T)$ позволяют по формулам (12.16) и (12.17) вычислять значения энтропии веществ.

12.2. Задачи с решениями

Задача 12.2.1. Определите возможное число термодинамических степеней свободы j для однокомпонентной ($k=1$) системы. Какие уравнения описывают связь между параметрами состояния?

Решение

Используя правило фаз (12.2) для $k=1$ получаем:

$$j = 2 \quad \text{при} \quad N = 1,$$

$$j = 1 \quad \text{при} \quad N = 2,$$

$$j = 0 \quad \text{при} \quad N = 3.$$

Для однофазной системы (например, газа) – число независимых равновесных параметров состояния равно 2. Третий находится из уравнения состояния. (Например, в модели идеального газа $pV = \nu RT$).

Для двухфазной системы (например, жидкость в равновесии со своим насыщенным паром) имеется только одна степень свободы (p или T). Два параметра состояния (p и T) связаны уравнением

Клапейрона – Клаузиуса: $\frac{dp}{dT} = \frac{L_{12}}{T(V_2 - V_1)}$. Поэтому, например, ка-

ждому значению температуры T соответствует только одно значение давления – одна *точка* (p, T) *фазового равновесия*.

Для трехфазной системы $j=0$, т.е. существует только одно состояние, в котором в равновесии находятся три фазы – *тройная точка* (рис.12.2). Параметры состояния тройной точки для воды, когда в равновесии находятся лед, жидкая вода и водяной пар:

$$p_{\text{тр}} = 0,006 \text{ атм} \approx 4,6 \text{ мм. рт. ст.}, \quad t_{\text{тр}} = +0,0076^\circ \text{C}.$$

Ответ: $j = 2$ при $N = 1$, $j = 1$ при $N = 2$, $j = 0$ при $N = 3$.

Задача 12.2.2. Область равновесия фаз 1 и 2 на T – V диаграмме на рис.12.4 затемнена. Изображен участок изотермы BAC . Объемы фаз при этой температуре равны соответственно V_1 (в жидкой фазе) и V_2 (в парообразной фазе). Покажите справедливость *правила ры-*

чага: в состоянии A отношение масс вещества, принадлежащих фазам 1 и 2, равно отношению длин отрезков AC и AB .

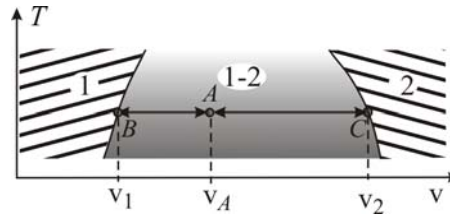


Рис.12.4. К вопросу о правиле рычага на T - V -диаграмме.

Решение

При фазовом переходе $1 \leftrightarrow 2$ неизменной остается масса вещества m , которая в состоянии B равна

$$m = \rho_1 V_1, \quad (12.18)$$

а в состоянии C :

$$m = \rho_2 V_2, \quad (12.19)$$

где ρ_1 – плотность вещества в первой фазе, ρ_2 – во второй. Объем V_A – это суммарный объем в точке A обеих фаз, имеющих те же плотности, что и в точках B и C , соответственно. Пусть объем первой фазы в точке A равен V'_1 , а второй – V'_2 : $V_A = V'_1 + V'_2$. Тогда в состоянии A для массы вещества имеем:

$$m = V'_1 \rho_1 + (V_A - V'_1) \rho_2, \quad (12.20)$$

или

$$m = (V_A - V'_2) \rho_1 + V'_2 \rho_2, \quad (12.21)$$

где $\rho_1 V' = m_1$ – масса вещества в фазе 1, $\rho_2 V'_2 = m_2$ – масса вещества в фазе 2 в состоянии A .

Из уравнений (12.19) и (12.20) получаем:

$$\rho_2 (V_2 - V_A) = V'_1 (\rho_1 - \rho_2), \quad (12.22)$$

а из (12.18) и (12.21):

$$\rho_1 (V_A - V_1) = V'_2 (\rho_1 - \rho_2). \quad (12.23)$$

Из соотношений (12.22) и (12.23) следует:

$$\frac{V_2 - V_A}{V_A - V_1} = \frac{\rho_1 V'_1}{\rho_2 V'_2} = \frac{m_1}{m_2},$$

что и требовалось показать.

Ответ:
$$\frac{V_2 - V_A}{V_A - V_1} = \frac{\rho_1 V_1'}{\rho_2 V_2'} = \frac{m_1}{m_2}.$$

Задача 12.2.4. Получите уравнение Клапейрона – Клаузиуса, используя экспериментальный факт скачка энтропии и молярного объема при фазовом переходе.

Решение

Уравнение Клапейрона – Клаузиуса является основным уравнением, описывающим фазовые переходы I рода. Оно выводится из условия равенства термодинамических потенциалов Гиббса для двух фаз, находящихся в равновесии:

$$G_1(T, p) = G_2(T, p). \quad (12.24)$$

Продифференцируем (12.24), вдоль кривой равновесия. Учтем, что $(\partial G / \partial T)_p = -S$, а $(dG / dp)_T = V$:

$$\left(\frac{\partial G_1}{\partial T} \right)_p dp + \left(\frac{\partial G_1}{\partial p} \right)_T dT = \left(\frac{\partial G_2}{\partial T} \right)_p dp + \left(\frac{\partial G_2}{\partial p} \right)_T dT,$$

и

$$-S_1 dp + V_1 dT = -S_2 dp + V_2 dT.$$

После перестановки слагаемых получаем уравнение Клапейрона – Клаузиуса:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}.$$

Изменение энтропии при фазовом переходе происходит при постоянном давлении и связано с энтальпией перехода: $\Delta H = T \Delta S$, равной теплоте фазового перехода $L = \Delta H$. Окончательно получаем:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T \Delta V}.$$

Следует иметь в виду, что при фазовом переходе знаки изменения объема и скрытой теплоты зависят от направления процесса перехода, например:

$$\Delta V_{\text{ж-л}} = -\Delta V_{\text{л-ж}}, \quad L_{\text{ж-л}} = -L_{\text{л-ж}},$$

в то время как $(dp / dT)_{\text{п-ж}} = (dp / dT)_{\text{ж-п}}$.

Задача 12.2.5. Определите скорость возрастания давления насыщенных паров с ростом температуры dp/dT , используя для насыщенного пара приближение идеального газа (то есть вдали от критической температуры) и независимость потенциала Гиббса жидкости от давления.

Решение

1 способ. Найдем полные производные по температуре от обеих частей уравнения

$$G^{\text{ж}}(T_{\text{кп}}, p_{\text{нп}}) = G^{\text{г}}(T_{\text{кп}}, p_{\text{нп}}), \quad (12.25)$$

описывающего условие термодинамического равновесия фаз.

Пренебрегая изменением потенциала Гиббса жидкости при изменении давления (по условию задачи), для левой части уравнения (12.25) получаем:

$$\frac{dG^{\text{ж}}(p, T)}{dT} = \left(\frac{\partial G^{\text{ж}}}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial G^{\text{ж}}}{\partial p} \right)_T \frac{dp}{dT} \approx \left(\frac{\partial G^{\text{ж}}}{\partial T} \right)_p. \quad (12.26)$$

Для правой части уравнения (12.25):

$$\frac{dG^{\text{г}}(p, T)}{dT} = \left(\frac{\partial G^{\text{г}}}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial G^{\text{г}}}{\partial p} \right)_T \frac{dp}{dT}. \quad (12.27)$$

Для насыщенного пара зависимость потенциала Гиббса от давления (при условии применимости для насыщенных паров модели идеальных газов):

$$G^{\text{г}}(T_{\text{нп}}, p_{\text{нп}}) = G(T_{\text{нп}}) + RT_{\text{нп}} \ln p_{\text{нп}}. \quad (12.28)$$

Из (12.28) имеем:

$$\left(\frac{\partial G^{\text{г}}}{\partial p} \right)_T = \frac{RT_{\text{нп}}}{p_{\text{нп}}}. \quad (12.29)$$

Учтем, что $\left(\frac{\partial G(p, T)}{\partial T} \right)_p = -S$, а следовательно

$$\left(\frac{\partial G^{\text{ж}}(p, T)}{\partial T} \right)_p = -S^{\text{ж}}, \quad \left(\frac{\partial G^{\text{г}}(p, T)}{\partial T} \right)_p = -S^{\text{г}}. \quad (12.30)$$

Тогда для правой и левой частей уравнения (12.25) имеем соответственно:

$$\frac{dG^{\Gamma}(p,T)}{dT} = -S^{\Gamma} + \frac{RT_{\text{кп}}}{p_{\text{нп}}} \frac{dp}{dT} = -S^{\Gamma} + RT_{\text{кп}} \frac{d \ln p}{dT}, \quad (12.31)$$

и

$$\frac{dG^{\text{ж}}(p,T)}{dT} \approx -S^{\text{ж}}. \quad (12.32)$$

Поскольку

$$S^{\Gamma} - S^{\text{ж}} = \frac{\Delta H_{\Gamma-\text{ж}}}{T_{\text{кп}}}, \quad (12.33)$$

где $\Delta H_{\Gamma-\text{ж}}$ – молярная теплота парообразования, то, подставляя (12.31) – (12.33) в уравнение (12.25), получаем:

$$\frac{d \ln p_{\text{нп}}}{dT} = \frac{\Delta H_{\Gamma-\text{ж}}}{RT_{\text{кп}}^2}. \quad (12.34)$$

Уравнение (12.34) является следствием уравнения Клапейрона – Клаузиуса при указанных в условии задачи приближениях.

Записывая (12.34) в виде:

$$\frac{1}{p_{\text{нп}}} \frac{dp_{\text{нп}}}{dT} = \frac{\Delta H_{\Gamma-\text{ж}}}{RT_{\text{кп}}^2} \quad (12.35)$$

и, используя для насыщенных паров уравнение состояния идеального газа $p_{\text{нп}} V_{\text{нп}} = RT_{\text{нп}}$, где $V_{\text{нп}}$ – молярный объем насыщенных паров, получаем:

$$\frac{dp_{\text{нп}}}{dT} = \frac{\Delta H_{\Gamma-\text{ж}}}{T_{\text{нп}} V_{\text{нп}}}. \quad (12.36)$$

2 способ. В уравнении Клапейрона – Клаузиуса считаем молярный объем жидкого состояния малым по сравнению с газообразным $V_{m,\Gamma} - V_{m,\text{ж}} \approx V_{m,\Gamma}$ и будем считать газ идеальным, для которого $V_{m,\Gamma} \approx RT/p$. Кроме того, в узком интервале температур можно считать $L = \Delta H = \text{const}$. В этих приближениях уравнение (12.3) принимает вид: $dp/dT = pL/RT^2$.

Примечание. Разделяя переменные $dp/p = L/(RT^2)dT$ и решая уравнение (12.34), находим, что $\ln p = -L/RT + \text{const}$ и

$$p = \text{const} \cdot e^{-\frac{L}{RT}}. \quad (12.37)$$

По форме полученное соотношение аналогично распределению Больцмана для частиц в двухуровневой системе (см. задачу 4.4, (4.32)), когда разность энергий уровней равна L . Действительно, переход молекул из жидкого состояния в газообразное связан с преодолением энергетического барьера, величина которого равна скрытой теплоте парообразования.

Ответ:
$$\frac{dp_{\text{нп}}}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{Г-Ж}}}{T_{\text{нп}} V_{\text{нп}}} = \frac{p \cdot \Delta H_{\text{Г-Ж}}}{RT^2}.$$

Задача 12.2.6. При температурах $t_1 = 100^\circ\text{C}$ и $t_2 = 101^\circ\text{C}$ давление насыщенных паров воды равно $p_1 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ и $p_2 = 1,050 \cdot 10^5 \text{ Па}$, соответственно. Полагая, что в интервале температур $\Delta t = t_2 - t_1$ теплота парообразования неизменна $\Delta H_{\text{Г-Ж}} \approx \text{const}$, определить $\Delta H_{\text{Г-Ж}}$.

Решение

Проинтегрируем выражение (12.34):

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{\text{Г-Ж}}}{R} \left(\frac{1}{t_1} - \frac{1}{t_2} \right). \quad (12.38)$$

Используя соотношение (12.38), по измеренным давлениям p_1 и p_2 насыщенных паров при двух температурах T_1 и T_2 можно вычислить теплоту парообразования $\Delta H_{\text{Г-Ж}}$:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{Г-Ж}} &= \frac{R t_1 t_2}{t_2 - t_1} \ln \frac{p_2}{p_1} = \\ &= 8,31 \cdot 373,15 \cdot 374,15 \cdot \ln \frac{1,05}{1,013} \approx 41,6 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Экспериментальное значение $\Delta H_{\text{Г-Ж}} = 40,5 \text{ кДж/моль}$.

Ответ:
$$\Delta H_{\text{Г-Ж}} = \frac{R t_1 t_2}{t_2 - t_1} \ln \frac{p_2}{p_1} \approx 41,6 \text{ кДж/моль}.$$

Задача 12.2.7. Определить удельную теплоемкость водяного пара в процессе его нагревания, если пар все время находится в термодинамическом равновесии с водой. Считать известными

удельную теплоемкость пара \bar{C}_p и удельную теплоту парообразования $\bar{L}_{ж-п}$.

Решение

Для решения задачи примем очевидное при заданных условиях допущение для удельных объемов пара и жидкости: $\bar{V}_п \gg \bar{V}_ж$ и

$$\Delta \bar{V} \approx \bar{V}_п = \frac{RT}{Mp},$$

где $M = 18$ г/моль – молярная масса воды.

Согласно определению молярной теплоемкости, где изменение энтропии представлено в параметрах p и T , получаем:

$$C = \frac{TdS}{dT} = T \frac{C_p d \ln T - R d \ln p}{dT} = C_p - \frac{RT}{p} \left(\frac{dp}{dT} \right)_{ж-п},$$

где $(dp/dT)_{ж-п}$ вычисляется вдоль кривой равновесия, т. е. определяется уравнением Клапейрона – Клаузиуса

$$(dp/dT)_{ж-п} = L_{ж-п} / (T \Delta V).$$

Окончательно для молярной теплоемкости вдоль кривой фазового равновесия «вода – пар» имеем:

$$C = C_p - \frac{RT}{p} \frac{L_{ж-п}}{TV_п} = C_p - \frac{L_{ж-п}}{T}, \quad (12.39)$$

а для удельной теплоемкости –

$$\bar{C} = \bar{C}_p - \frac{\bar{L}_{ж-п}}{T}. \quad (12.40)$$

Ответ: $\bar{C} = \bar{C}_p - \frac{\bar{L}_{ж-п}}{T}.$

Задача 12.2.8. Определите зависимость скорости изменения молярного объема насыщенного пара с ростом температуры $(dV/dT)_{ж-п}$, как функцию температуры и объема. Изменение температуры происходит вдали от критической точки, и пар все время остается насыщенным. Скрытая теплота парообразования для вещества $L_{ж-п} \approx \text{const}$.

Решение

Представим дифференциал объема как функцию температуры и давления:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp.$$

Так как пар остается все время насыщенным, то на p – V диаграмме процесс идет вдоль линии равновесия фаз жидкости и пара и поэтому

$$\left(\frac{dV}{dT} \right)_{\text{ж-п}} = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{ж-п}}.$$

Учитывая, что рассматриваются состояния на кривой равновесия вдали от критической точки, можно положить $\Delta V = V_{\text{п}} - V_{\text{ж}} \approx V_{\text{п}} \equiv V$ и $\left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{ж-п}} = \frac{L_{\text{ж-п}}}{TV}$, где $L_{\text{ж-п}}$ – молярная теплота испарения, V – молярный объем пара. Считая пар идеальным газом, для которого $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p} = \frac{V}{T}$ и $\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{RT}{p^2} = -\frac{V^2}{RT}$, окончательно получаем:

$$\left(\frac{dV}{dT} \right)_{\text{ж-п}} = \frac{V}{T} \left[1 - \frac{L_{\text{ж-п}}}{RT} \right].$$

$$\text{Ответ: } \left(\frac{dV}{dT} \right)_{\text{ж-п}} = \frac{V}{T} \left[1 - \frac{L_{\text{ж-п}}}{RT} \right].$$

Задача 12.2.9. Вычислить $(dT/dp)_{\text{т-ж}}$ для процесса плавления льда при нормальных условиях, используя следующие данные:

$$L_{\text{т-ж}} = 336 \text{ Дж/г}, \quad V_{\text{т}} = 1,091 \text{ см}^3/\text{г}, \quad V_{\text{ж}} = 1,000 \text{ см}^3/\text{г}.$$

Решение

На рис. 12.5 качественно (без соблюдения масштаба) изображены фазовые p – T -диаграммы для воды (рис. 12.5, *а*) и для обычных веществ (рис. 12.5, *б*). Вода относится к аномальным веществам, для которых $(dp/dT)_{\text{т-ж}} < 0$.

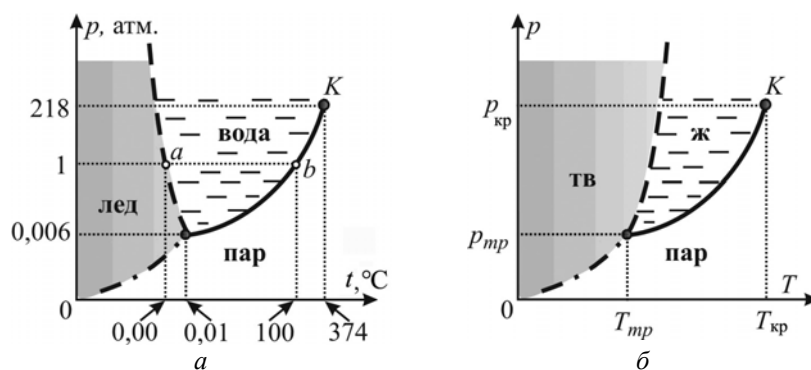


Рис. 12.5. p - T фазовая диаграмма для аномального вещества – воды (а) (масштаб не соблюден) и нормальных веществ (б).

Производная $(dT/dp)_{\text{Т-Ж}}$ находится подстановкой условий перехода в уравнение Клапейрона – Клаузиуса. Нормальным условиям соответствуют 0°C и 1 атм. Поэтому производная $(dT/dp)_{\text{Т-Ж}}$ равна:

$$\left(\frac{dT}{dp}\right)_{\text{Т-Ж}} = \frac{T\Delta V_{\text{Т-Ж}}}{L_{\text{Т-Ж}}} = 7,45 \cdot 10^{-8} \text{ К/Па}.$$

Ответ: $\left(\frac{dT}{dp}\right)_{\text{Т-Ж}} = \frac{T\Delta V_{\text{Т-Ж}}}{L_{\text{Т-Ж}}} = 7,45 \cdot 10^{-8} \text{ К/Па}.$

Задача 12.2.10. Уксусная кислота при атмосферном давлении плавится при $t = +16,6^\circ\text{C}$. Разность удельных объемов жидкой и твердой фаз уксусной кислоты равна $\Delta \bar{V} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{кг}$. Точка плавления уксусной кислоты смещается на один градус при изменении давления на $\Delta p = 4,1 \cdot 10^6 \text{ Па}$. Оценить величину скрытой удельной теплоты плавления \bar{L} вблизи данной точки плавления.

Решение

Уравнение Клапейрона – Клаузиуса $dp/dT = \bar{L}/(T\Delta \bar{V})$ точно выполняется в данной точке кривой фазового равновесия, соответствующей значению T . Однако для некоторой малой области значений p и T можно допустить постоянство скрытой теплоты перехода и разности объемов фаз, то есть предположить линейность

кривых фазового равновесия. В этом случае уравнение Клапейрона – Клаузиуса просто интегрируется:

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{\bar{L}}{T \Delta \bar{V}}. \quad (12.41)$$

Очевидно, такая "линеаризация" уравнения Клапейрона – Клаузиуса в некоторой области значений p и T должна соответствовать экспериментальным данным. При малых ΔT и Δp ошибка в результате "линеаризации" невелика.

В этих предположениях для скрытой теплоты плавления уксусной кислоты имеем:

$$\bar{L} \approx \frac{\Delta p}{\Delta T} T \Delta \bar{V} \approx 1,9 \cdot 10^5 \text{ Дж/кг}.$$

Ответ: $\bar{L} \approx \frac{\Delta p}{\Delta T} T \Delta \bar{V} \approx 1,9 \cdot 10^5 \text{ Дж/кг}.$

Задача 12.2.11. Кусочек льда находится при температуре $T_A = 271\text{K}$ и атмосферном давлении. Для плавления льда используют независимо два процесса:

1) Лед сжимают изотермически. Найти давление, при котором лед начинает таять.

2) Лед содержится в сосуде с постоянным объемом V , а температура постепенно повышается. Найти температуру, при которой лед начинает таять.

Один килограмм воды занимает объем $1\,000\text{ см}^3$, а льда – $1\,090\text{ см}^3$. Для льда при атмосферном давлении

теплота плавления $L_{\text{пл}} = 3,3 \cdot 10^5 \text{ Дж/кг}$,

коэффициент объемного расширения $\alpha_p = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$,

коэффициент изотермической сжимаемости $\chi_T = 1,2 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{Н}$,

теплоемкость $C_V = 2100 \text{ Дж/кг}$.

Решение

1) Процесс изотермического сжатия схематически показан на рис. 12.6а в виде отрезка AD . (Диаграмма состояний приведена без соблюдения масштаба). Параметры тройной точки и плавления льда при атмосферном давлении даны на рис. 12.6а.

Используя приближение (12.41) при $\Delta T = T_A - T_C = 2\text{K}$, находим изменение давления:

$$(\Delta p)_T = -\frac{L_{пл}\Delta T}{T\Delta V} = -\frac{3,3 \cdot 10^5 \cdot 2}{273 \cdot (1000 - 1090) \cdot 10^{-6}} \approx 2,7 \cdot 10^7 \text{ Па} \approx 270 \text{ атм.}$$

Таким образом, лед начнет таять при давлении $p_D \approx 270 \text{ атм.}$

1) Нагревание при постоянном объеме должно сопровождаться увеличением давления. Если $V = \text{const}$, то

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT = 0. \quad (12.42)$$

С учетом формул для коэффициентов:

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \text{ и } \chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T,$$

выражение (12.42) принимает вид:

$$dp = \frac{\alpha_p}{\chi_T} dT. \quad (12.43)$$

Считая коэффициенты объемного расширения α_p и сжимаемости χ_T льда постоянными, для процесса нагревания получаем линейное уравнение (см. рис. 12.6,б):

$$p = p_A + \frac{\alpha_p}{\chi_T} (T - T_A). \quad (12.44)$$

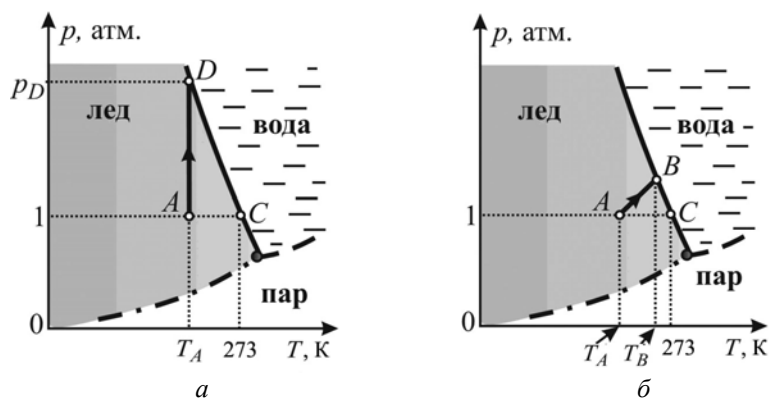


Рис.12.6. P - T -диаграммы для процессов (а) и (б) (см. условие зад. 12.2.11).

Таким образом, задача сводится к нахождению температуры, соответствующей точке взаимного пересечения линии AB процесса нагревания льда

$$p_B - p_A = \frac{\alpha_p}{\chi_T} (T_B - T_A) \quad (12.45)$$

и линии CB равновесия фаз

$$p_B - p_C = -\frac{L_{пл}}{T\Delta V} (T_B - T_C). \quad (12.46)$$

Решаем полученную систему двух уравнений относительно p_B и T_B , учитывая, что $T_C - T_A = \Delta T = 2\text{К}$, и $p_C = p_A$:

$$\begin{aligned} T_B - T_A &= \frac{\Delta T}{1 + \frac{(\alpha_p T \Delta V)}{(\chi_T L)}} = \\ &= \frac{2}{1 + \left(1,6 \cdot 10^{-4} \cdot 273 \cdot 9 \cdot 10^{-5}\right) / \left(1,2 \cdot 10^{-10} \cdot 3,3 \cdot 10^5\right)} \approx 1,82 \text{ К}. \end{aligned}$$

Температура плавления льда при изохорическом нагревании

$$T_B = (271 + 1,82) \text{ К} = 272,82 \text{ К}.$$

Ответ: $p_D = p_A + \frac{L_{пл} \Delta T}{T \Delta V} \approx 270 \text{ атм},$

$$T_B = T_A + \frac{\Delta T}{1 + \frac{(\alpha_p T \Delta V)}{(\chi_T L)}} \approx 271,82 \text{ К}.$$

Задача 12.2.12. При температуре выше $T_0 = 286\text{К}$ устойчивой является структура пластичного белого олова ($\beta\text{-Sn}$). При температуре $T < T_0$ устойчивой является структура серого олова ($\alpha\text{-Sn}$), а белое олово находится в метастабильном состоянии. Структурный переход белое олово \rightarrow серое олово ($\beta \rightarrow \alpha$) может инициироваться при появлении на белом олове зародышей (пылинок) серого олова и этот процесс получил название «оловянной чумы». Переход $\beta \rightarrow \alpha$ сопровождается резким уменьшением плотности на 25%, в результате чего белый блестящий металл ($\beta\text{-Sn}$) рассыпается в серый порошок ($\alpha\text{-Sn}$).

Калориметрические измерения при атмосферном давлении позволили получить температурные зависимости теплоемкости для серого $C_\alpha(T)$ и белого $C_\beta(T)$ олова в интервале от низких температур до T_0 . В результате численного интегрирования вычислены:

$$S_\alpha = \int_0^{T_0} \frac{C_\alpha}{T} dT = 44,1 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

и

$$S_\beta = \int_0^{T_0} \frac{C_\beta}{T} dT = 51,5 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Оцените по этим данным теплоту структурного перехода $\beta\text{-Sn} \rightarrow \alpha\text{-Sn}$ при $T=T_0$.

Решение

На основании третьего начала термодинамики данные численного интегрирования можно считать значениями энтропии серого S_α и белого S_β олова при температуре перехода T_0 . Таким образом, при охлаждении, когда белое олово превращается в серое, выделяется теплота

$$\begin{aligned} \Delta H_{\beta \rightarrow \alpha} &= T_0 \Delta S_{\beta \rightarrow \alpha} = T_0 (S_\alpha - S_\beta) = \\ &= 286 \cdot (44,1 - 51,5) = -2116 \text{ Дж/моль}. \end{aligned}$$

Полученная оценка находится в хорошем согласии с прямыми измерениями теплоты перехода $|\Delta H_{\beta \rightarrow \alpha}| = 2242 \text{ Дж/моль}$.

Ответ: $\Delta H_{\beta \rightarrow \alpha} = T_0 (S_\alpha - S_\beta) = -2116 \text{ Дж/моль}$.

Задача 12.2.13. Насколько отличаются химические потенциалы льда и переохлажденной воды при атмосферном давлении и температуре на $\Delta t = 5^\circ\text{C}$ ниже 0°C . При температуре $t_0 = 0^\circ\text{C}$ энтальпия плавления льда $\Delta H_{\text{пл}} = 6,01 \text{ кДж/моль}$.

Решение

При атмосферном давлении и температуре 0°C химические потенциалы твердой и жидкой воды, находящихся в термодинамическом равновесии, одинаковы и равны μ_0 . Учитывая, что изменение температуры $\Delta t = -5^\circ\text{C}$ относительно мало, для определения химических потенциалов обеих фаз при заданной температуре можно использовать приближенное равенство:

$$\Delta\mu_{\text{ж}} = \mu_{-5^{\circ}\text{C,ж}} - \mu_0 \approx \left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_{p,\text{ж}} \Delta T = -S_{\text{ж}} \Delta T,$$

$$\Delta\mu_{\text{тв}} = \mu_{-5^{\circ}\text{C,тв}} - \mu_0 \approx \left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_{p,\text{тв}} \Delta T = -S_{\text{тв}} \Delta T.$$

Таким образом, из-за разности энтропий ($S_{\text{тв}} - S_{\text{ж}}$) химический потенциал при температуре -5°C у переохлажденной воды больше, чем у льда:

$$\begin{aligned} \mu_{-5^{\circ}\text{C,ж}} - \mu_{-5^{\circ}\text{C,тв}} &= (S_{\text{тв}} - S_{\text{ж}}) \Delta T = \\ \frac{\Delta H_{\text{ж} \rightarrow \text{тв}}}{T_0} \Delta T &= \frac{6,01 \cdot 10^3}{273} \cdot 5 \approx 110 \text{ Дж/моль}. \end{aligned}$$

Полученный результат означает, что переохлажденная вода находится в метастабильном состоянии, тогда как лед в стабильном.

$$\text{Ответ: } \mu_{-5^{\circ}\text{C,ж}} - \mu_{-5^{\circ}\text{C,тв}} = \Delta H_{\text{пл}} \frac{\Delta T}{T_0} \approx 110 \text{ Дж/моль}.$$

Задача 12.2.14. Один моль переохлажденной воды при температуре $T = 268,15 \text{ К}$ превращается в лед. Определите молярную теплоту затвердевания L_T воды при $T = 268,15 \text{ К}$ и изменение энтропии ΔS_T в этом процессе. Теплота затвердевания при $T_0 = 273,15 \text{ К}$ равна $L_0 = -6\,020 \text{ Дж/моль}$, изобарическая молярная теплоемкость воды в жидком состоянии $C_{p,\text{ж}} = 75,4 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$ и льда в твердом состоянии $C_{p,\text{тв}} = 37,7 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$. Давление атмосферное.

Решение

Поскольку теплота затвердевания равна изменению энтальпии, а энтальпия и энтропия являются функциями состояния, изменение которых не зависит от формы процесса, то рассматриваемый процесс можно представить в виде трех последовательных:

1) переохлажденная вода нагревается до температуры $T_0 = 273,15 \text{ К}$ обычного фазового перехода при атмосферном давлении с затратой теплоты $\Delta Q_1 = C_{p,\text{ж}}(T_0 - T)$ и изменением энтропии $\Delta S_1 = C_{p,\text{ж}} \ln(T_0/T)$;

2) затем вода превращается в лед: $\Delta Q_2 = L_0$ и $\Delta S_2 = \frac{L_0}{T_0}$;

3) лед охлаждается до исходной температуры $\Delta Q_3 = C_{p, \text{ТВ}}(T - T_0)$ и $\Delta S_3 = C_{p, \text{ТВ}} \ln \frac{T}{T_0}$.

В результате имеем:

$$\begin{aligned} \Delta S_T &= \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = C_{p, \text{Ж}} \ln \frac{T_0}{T} + \frac{L_0}{T_0} + C_{p, \text{ТВ}} \ln \frac{T}{T_0} = \\ &= (C_{p, \text{Ж}} - C_{p, \text{ТВ}}) \ln \frac{T_0}{T} + \frac{L_0}{T_0} = \\ &= (75,4 - 37,7) \ln \frac{273,15}{268,15} - \frac{6020}{273,15} \approx -21,34 \text{ Дж / (моль} \cdot \text{К)}. \end{aligned}$$

Изменение энтропии немного меньше, чем в обычной точке перехода, где $\Delta S_0 = \frac{L_0}{T_0} = -\frac{6020}{273,15} \approx -22,04 \text{ Дж / (моль} \cdot \text{К)}$.

Теплота затвердевания

$$\begin{aligned} L_T &= \Delta Q_1 + \Delta Q_2 + \Delta Q_3 = C_{p, \text{Ж}}(T_0 - T) + L_0 + C_{p, \text{ТВ}}(T - T_0) = \\ &= L_0 + (C_{p, \text{ТВ}} - C_{p, \text{Ж}})(T - T_0) = \\ &= -6020 + (37,7 - 75,4)(-5) \approx -5831 \text{ Дж / моль}. \end{aligned}$$

Отличие L_T от L_0 также небольшое и составляет

$$\frac{(L_0 - L_T)}{L_0} = \frac{(-6020 + 5831)}{(-6020)} \approx 3\%.$$

Ответ: $\Delta S_T = C_{p, \text{Ж}} \ln \left(\frac{T_0}{T} \right) + \frac{L_0}{T_0} + C_{p, \text{ТВ}} \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \approx$
 $\approx -21,8 \text{ Дж / (моль} \cdot \text{К)},$

$$L_T = L_0 + (C_{p, \text{ТВ}} - C_{p, \text{Ж}})(T - T_0) \approx -5800 \text{ Дж / моль}.$$

Отрицательное значение изменения энтальпии $\Delta H_{\text{ж} \rightarrow \text{лед}} = L_T \approx -5,8 \text{ кДж / моль}$ указывает на то, что переход из жидкого состояния в твердое является экзотермическим.

Задача 12.2.15. Определить изменение энтропии системы, состоящей из воды и насыщенного пара, при переходе всей массы воды в насыщенный пар. Начальная температура системы T_1 , конечная T_2 . Начальная масса пара m_1 , конечная – m_2 . Считать постоянными удельную теплоемкость пара \bar{C}_p и удельную теплоту фазового перехода $\bar{L}_{ж-п}$. Пар рассматривать как идеальный газ.

Решение

Поскольку энтропия – функция состояния и ее изменение не зависит от пути процесса, то переход системы из состояния 1 (рис. 12.7) в состояние 3 (по условию задачи пар остается насыщенным при температуре T_2) можно представить состоящим из двух этапов.

I этап – полное испарение воды при начальной температуре T_1 (процесс 1→2).

II этап – нагревание пара до температуры T_2 на границе области двухфазных состояний на p – V диаграмме (процесс 2→3).

Изменение энтропии на I этапе связано с получением извне теплоты парообразования:

$$dS_I = \frac{\delta Q_I}{T_1} = \frac{\Delta m \cdot \bar{L}_{ж-п}}{T_1} \quad \text{и} \quad \Delta S_I = \frac{(m_2 - m_1) \bar{L}_{ж-п}}{T_1}.$$

Теплота, получаемая паром на II этапе, может быть связана с теплоемкостью пара в этом процессе, которая была рассчитана в задаче 12.2.7 (см. формулу 12.40):

$$dS_{II} = \frac{\delta Q_{II}}{T} = \frac{m_2 \bar{C} dT}{T} = \frac{m_2 dT}{T} \left[\bar{C}_p - \frac{\bar{L}_{ж-п}}{T} \right]$$

и

$$\begin{aligned} \Delta S_{II} &= \int dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{m_2 dT}{T} \left[\bar{C}_p - \frac{\bar{L}_{ж-п}}{T} \right] = \\ &= m_2 \left[\bar{C}_p \ln \frac{T_2}{T_1} + \bar{L}_{ж-п} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right]. \end{aligned}$$

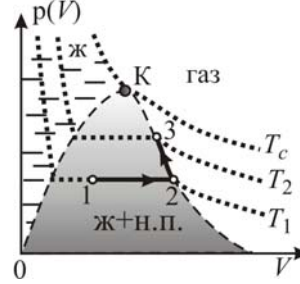


Рис.12.7. Процесс перехода жидкости, находящейся в равновесии с паром (состояние 1 при температуре T_1), в насыщенный пар при температуре $T_2 > T_1$.

Полное изменение энтропии системы равно

$$\Delta S = \Delta S_I + \Delta S_{II} = \bar{L}_{\text{ж-п}} \left[\frac{m_2}{T_2} - \frac{m_1}{T_1} \right] + m_2 \bar{C}_p \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

Ответ: $\Delta S = \bar{L}_{\text{ж-п}} \left(\frac{m_2}{T_2} - \frac{m_1}{T_1} \right) + m_2 \bar{C}_p \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right).$

Задача 12.2.16. Найдите связь между ΔC_p , $\Delta(\partial V/\partial T)_p$ и $\Delta(\partial V/\partial p)_T$ для фазовых переходов II рода.

Решение

При фазовых переходах II рода первые частные производные от потенциала Гиббса изменяются непрерывно:

$$\Delta S = \Delta \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \equiv \left(\frac{\partial G_1}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial G_2}{\partial T} \right)_p = 0, \quad (12.47)$$

$$\Delta V = \Delta \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \equiv \left(\frac{\partial G_2}{\partial p} \right)_T - \left(\frac{\partial G_1}{\partial p} \right)_T = 0. \quad (12.48)$$

Скачкообразное изменение испытывают вторые частные производные от потенциала Гиббса:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 G_2}{\partial T^2} \right)_p - \left(\frac{\partial^2 G_1}{\partial T^2} \right)_p &\equiv \Delta \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p = \\ &= \Delta \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{T} (C_{p2} - C_{p1}), \end{aligned} \quad (12.49)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 G_2}{\partial p^2} \right)_T - \left(\frac{\partial^2 G_1}{\partial p^2} \right)_T &\equiv \Delta \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_T = \\ &= \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -V \Delta \chi_T, \end{aligned} \quad (12.50)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G_2}{\partial T \partial p} \right)_p - \left(\frac{\partial^2 G_1}{\partial T \partial p} \right)_p \equiv \Delta \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} \right)_p = \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = V \Delta \alpha_p. \quad (12.51)$$

Записывая дифференциалы уравнений (12.47) и (12.48), получаем:

$$\Delta \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} dT + \Delta \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} dp = 0,$$

$$\Delta \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} dT + \Delta \frac{\partial^2 G}{\partial p^2} dp = 0.$$

Учитывая (12.49)–(12.52), имеем систему уравнений:

$$-\frac{\Delta C_p}{T} dT + \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp = 0, \quad (12.52)$$

$$\Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp = 0, \quad (12.53)$$

Уравнения (12.52) и (12.51) можно записать в виде, аналогичном виду уравнения Клапейрона – Клаузиуса для фазовых переходов I рода:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta C_p}{T(V_2 \alpha_{p2} - V_1 \alpha_{p1})}. \quad (12.54)$$

Решая систему (12.52) и (12.53), получаем уравнение, выведенное Эренфестом:

$$\Delta C_p \cdot \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T + T \left[\Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right]^2 = 0. \quad (12.55)$$

Ответ: $\Delta C_p \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T + T \left[\Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right]^2 = 0.$

12.3. Задачи для самостоятельного решения

Задача 12.3.1. При атмосферном давлении температура плавления нафталина $80,1^\circ\text{C}$, скрытая теплота плавления $L = 19,07$ кДж/моль, изменение его молярного объема $\Delta V = 18,7$ см³/моль. Оцените, на сколько изменится температура плавления нафталина при изменении давления на $\Delta p = 1$ атм.

$$\text{Ответ: } \Delta T \approx \frac{T \Delta V}{L} \Delta p = \frac{353,1 \cdot 18,7 \cdot 10^{-6}}{19,07 \cdot 10^3} \cdot 10^5 \approx 0,03^\circ \text{C}.$$

Задача 12.3.2. Вычислить удельную скрытую теплоту парообразования ртути, если при давлении 10^5 Па она кипит при $356,7^\circ \text{C}$. Использовать значение $(dp/dT)_{\text{ж-п}} = 1,84 \cdot 10^3$ Па/К. Молярная масса ртути $M = 200,6$ г/моль.

$$\text{Ответ: } L_{\text{ж-п}} = \frac{RT^2}{Mp} \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{ж-п}} \approx 300 \text{ кДж/кг}.$$

Задача 12.3.3. Оцените давление насыщенных паров воды при комнатной температуре, полагая теплоту испарения в интервале температур $0-100^\circ \text{C}$ постоянной и равной $L = 42,7$ кДж/моль.

$$\begin{aligned} \text{Ответ: } p_1 &= p_2 \exp \left[-\frac{L}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right] \approx \\ &\approx 10^5 \exp \left[-\frac{42,7 \cdot 10^3}{8,31} \left(\frac{1}{273} - \frac{1}{373} \right) \right] \approx 640 \text{ Па}. \end{aligned}$$

Задача 12.3.4. Определите зависимость скорости изменения объема насыщенного пара с ростом давления $(dV/dp)_{\text{ж-п}}$ как функцию давления и объема. Изменение давления происходит вдали от критической точки, и пар все время остается насыщенным.

$$\text{Ответ: } \left(\frac{dV}{dp} \right)_{\text{ж-п}} = \frac{V^2}{L_{\text{ж-п}}} - \frac{V}{p}, \text{ где } L_{\text{ж-п}} \text{ и } V - \text{молярные значения}$$

теплоты парообразования и объема.

Задача 12.3.5. В каком случае изменение энтропии моля воды больше: при испарении при 100°C или при плавлении льда при 0°C ? Давление в обоих случаях атмосферное, $L_{\text{кип}} = 2257$ кДж/кг, $L_{\text{пл}} = 335$ кДж/кг.

$$\text{Ответ: } \Delta S_{\text{кип}} = \frac{L_{\text{кип}}}{T} = 6,04 \text{ Дж/(г} \cdot \text{К)} = 108,7 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)},$$

$$\Delta S_{\text{пл}} = \frac{L_{\text{пл}}}{T} = 1,22 \text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{К}) = 22,0 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Задача 12.3.6. При атмосферном давлении в теплоизолированном сосуде к $m_1 = 200$ г воды, имеющей температуру $T_1 = 363$ К, добавляют $m_2 = 100$ г льда, имеющего температуру 273 К. Определите изменение энтропии системы. Теплоемкость воды $C_p = 75,5 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$, теплота плавления льда $\Delta H_{\text{пл}} = 6,009 \text{ кДж}/\text{моль}$.

Ответ: Установившаяся температура

$$T_0 = \frac{C_p(T_1 m_1 + T_2 m_2) - m_2 \Delta H_{\text{пл}}}{C_p(m_1 + m_2)} \approx 306,5 \text{ К},$$

изменение энтропии

$$\Delta S = \frac{m_2}{M} \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_2} + C_p \frac{m_1}{M} \ln \frac{T_0}{T_1} + C_p \frac{m_2}{M} \ln \frac{T_0}{T_2} \approx 33,3 \text{ кДж}/\text{К}.$$

Задача 12.3.7. В закрытом теплоизолированном котле при $T_1 = 283$ К находится вода в парообразном и жидком состоянии. Общая масса воды $m = 1$ кг, объем котла $V = 15$ литров. Какое количество теплоты следует подвести, чтобы нагреть содержимое котла до $T_2 = 483$ К? Параметры воды при температурах T_1 и T_2 представлены в табл. 12.1. Водяной пар считать идеальным газом.

Таблица 12.1.

Параметры воды при температурах T_1 и T_2

$T, \text{ К}$	Удельная теплота парообразования, кДж/кг	Давление насыщенных паров, кПа	Удельный объем, м ³ /кг в состоянии	
			жидком	пара
283	$\bar{L}_1 = 2472,9$	$p_1 = 1,27$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	106,4
483	$\bar{L}_2 = 1937,4$	$p_2 = 1607$	$1,16 \cdot 10^{-3}$	0,127

Указание: представьте нагревание в виде последовательности четырех процессов:

- 1) изотермическое (T_1) сжатие пара до полного его ожижения;
- 2) изотермическое (T_1) сжатие жидкой воды от давления p_1 до

давления p_2 (среднее значение коэффициента теплового расширения $\alpha = 2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$);

3) нагревание воды при постоянном давлении p_2 от температуры T_1 до температуры T_2 (теплоемкость воды $C_p = 4,18 \cdot 10^3 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{K)}$);

4) изотермическое (T_2) испарение части воды.

Ответ: $\Delta Q = 852,3 \text{ кДж}$.

Задача 12.3.8. Значения давления насыщенных паров ртути для различных температур представлены в табл. 12.2.

Таблица 12.2

Значения давления паров ртути для различных температур

	$T, \text{ K}$	$p, \text{ Па}$
1	323	1,69
2	333	3,37
3	573	32900
4	583	40630

Используя для паров модель идеального газа, вычислите теплоту парообразования L в интервалах $323 \text{ K} \div 333 \text{ K}$ и $573 \text{ K} \div 583 \text{ K}$, полагая L неизменным внутри каждого интервала температур. Зависимость $L(T)$ внутри интервалов T считать линейной. Определите зависимость $L(T)$ и зависимость $p_{\text{нп}}(T)$ при данных предположениях. Считать, что удельный объем жидкости пренебрежимо мал по сравнению с объемом пара.

Ответ: $L_1 = \frac{T_1 T_2 \ln p_2 / p_1}{T_2 - T_1} R \approx 62 \text{ кДж/моль},$

$$L_2 = \frac{T_3 T_4 \ln p_4 / p_3}{T_4 - T_3} R \approx 59 \text{ кДж/моль},$$

$$L(T) [\text{Дж/моль}] = \frac{L_1 \langle T_2 \rangle - L_2 \langle T_1 \rangle}{\langle T_2 \rangle - \langle T_1 \rangle} - \frac{L_1 - L_2}{\langle T_2 \rangle - \langle T_1 \rangle} T \approx \\ \approx 65940 - 12 \cdot T [\text{K}],$$

$$\begin{aligned}
 p(T)[\text{Па}] &\approx \\
 &\approx \langle p_1 \rangle \left[\frac{\langle T_1 \rangle}{T} \right]^{1,5} \exp \left[\frac{[L_1 \langle T_2 \rangle - L_2 \langle T_1 \rangle]}{R[\langle T_2 \rangle - \langle T_1 \rangle]} \left(\frac{1}{\langle T_1 \rangle} - \frac{1}{T} \right) \right] = \\
 &= 2,53 \left[\frac{328}{T} \right]^{1,5} \exp \left[7935 \left(\frac{1}{328} - \frac{1}{T[\text{K}]} \right) \right].
 \end{aligned}$$

На рис.12.8 представлены зависимости $L(T)$ (а) и $p(T)$ (б).

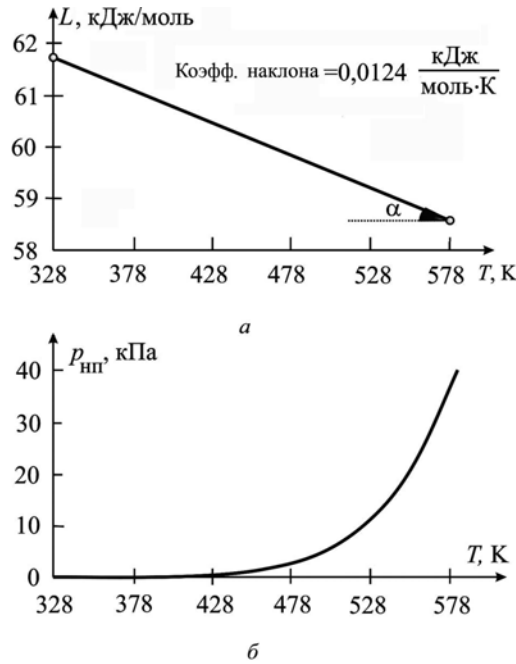


Рис. 12.8. Зависимости $L(T)$ (а) и $p(T)$ (б) для модели идеального газа

Задача 12.3.9. Экспериментальные значения давления насыщенных паров метана CH_4 в зависимости от температуры представлены в таблице 12.3. Определите температуру кипения и энтальпию испарения метана при атмосферном давлении. Молярные объемы жидкого и газообразного метана в этой точке кипения $V_{\text{тж}} = 3,8 \cdot 10^{-2} \text{ л / моль}$, $V_{\text{тгаз}} = 8,89 \text{ л / моль}$.

Таблица 12.3

Экспериментальные значения давления насыщенных паров метана
CH₄ для различных температур

$T, \text{ К}$	100	108	110	112	114	120
$P, \text{ кПа}$	34	74	88	104	122	192

Ответ: $T_{\text{кип}} \approx 112 \text{ К}$ при $p_{\text{атм}}$, $\frac{dp}{dT} = 8,5 \text{ кПа / К}$,

$\Delta H_{\text{исп}} = 8,4 \text{ кДж / моль}$.

Литература

1. Матвеев А.Н. Молекулярная физика. М: Высшая школа, 1981, §§30, 38, 41.
2. Кикоин А.К., Кикоин И.К. Молекулярная физика. 3-е изд. СПб: Лань, 2007, гл.V.
3. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Т.П. Термодинамика и молекулярная физика. М: Наука. 1990, гл.X.
4. Миронова Г.А., Михеева Л.Ф., Попов В.В. Разработка семинаров по молекулярной физике. М: Изд-во Московского университета, 1988, с.148-156.
5. Миронова Г.А., Брандт Н.Н., Салецкий А.М. Молекулярная физика и термодинамика в вопросах и задачах. М: Физический факультет МГУ, 2010, гл.11.
6. Касандрова О.Н., Матвеев А.Н., Попов В.В. Пособие по решению задач молекулярной физики. М: Изд-во Московского университета, 1974, раздел VIII.
7. Иродов И.Е. Задачи по общей физике. 9-е изд. СПб: Лань, 2005, 2.6.

Глава 13

ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА

13.1. Теоретический материал

Термодинамический поток – поток вещества, энергии, импульса, заряда и т.п., связанный с их переносом из одной части среды, находящейся в неравновесном состоянии, в другую до установления равновесного состояния. При наличии в среде различной концентрации какой-либо примеси возникают диффузионные потоки, в случае разной температуры – тепловые потоки, при различной скорости течения – поток импульса (или количества движения).

Плотность потока j – количество физической величины Y , переносимое за одну секунду через площадку единичной площади, перпендикулярную направлению \mathbf{n} потока. Физической величиной Y может быть импульс, энергия, концентрация, заряд и др.

Полный поток величины Y , переносимой через поверхность площадью Σ за единицу времени:

$$J = \int_{\Sigma} (\mathbf{j} \cdot \mathbf{n} d\Sigma) = \int_{\Sigma} j_n d\Sigma, \quad (13.1)$$

где j_n – нормальная к площадке составляющая плотности потока \mathbf{j} , $\mathbf{n}d\Sigma$ – вектор, направленный по нормали \mathbf{n} к элементу поверхности и по величине численно равный площади $d\Sigma$ этого элемента поверхности.

Причина возникновения термодинамического потока – наличие градиента $\text{grad}Y$ физической величины Y :

$$\text{grad}Y = \frac{\partial Y}{\partial x} \mathbf{e}_x + \frac{\partial Y}{\partial y} \mathbf{e}_y + \frac{\partial Y}{\partial z} \mathbf{e}_z. \quad (13.2)$$

Если термодинамическая система находится в состоянии, близком к равновесному, то плотность потока пропорциональна градиенту физической величины Y :

$$\mathbf{j} = -\zeta \cdot \text{grad}Y, \quad (13.3)$$

где ζ – коэффициент переноса величины Y . Знак минус означает, что плотность потока \mathbf{j} направлена противоположно градиенту Y , то есть в сторону максимального уменьшения значения Y .

Механизм переноса вещества, энергии, импульса и т.п. обусловлен *тепловым хаотическим движением микрочастиц среды* и зависит от его агрегатного состояния.

Стационарные процессы переноса. Процессы переноса, происходящие в веществе, в каждой точке которого термодинамические параметры состояния не зависят от времени, называются стационарными.

Теплопроводность – перенос теплоты (энергии теплового движения микрочастиц) от более нагретых тел (или частей одного тела) к менее нагретым, приводящий к выравниванию температуры. Он осуществляется путем непосредственной передачи энергии от частиц (молекул, атомов, электронов), обладающих большей энергией, к частицам с меньшей энергией.

В установившемся процессе плотность потока тепла \mathbf{j}_Q пропорциональна градиенту температуры:

$$\mathbf{j}_Q = -\lambda \cdot \text{grad} T, \quad (13.4)$$

где λ – *коэффициент теплопроводности* вещества (иногда называют просто теплопроводностью). Минус в правой части (13.4) показывает, что тепловой поток направлен противоположно вектору $\text{grad} T$, т.е. в сторону убывания температуры. Выражение (13.4) описывает *закон теплопроводности Фурье*.

Конвекция – перенос массы в результате макроскопического перемещения (перемешивания), происходящий благодаря наличию поля силы тяжести или механического воздействия.

Излучение – генерация нагретыми телами электромагнитных волн, обладающих энергией и импульсом. Распространение электромагнитных волн от нагретого тела сопровождается потоком энергии.

Вязкость – это процесс переноса импульса в направлении, перпендикулярном упорядоченному, направленному течению жидкости (или газа). Это явление переноса называется сдвиговой вязкостью и сопровождается диссипацией энергии при сдвиговой деформации среды.

Наличие градиента скорости молекул в различных слоях вызывает процесс переноса импульса (вязкость) в направлении, противоположном $\text{grad} u$. Плотность потока импульса \mathbf{j}_u пропорциональна градиенту скорости:

$$\mathbf{j}_u = -\eta \cdot \text{grad } u \quad (\text{уравнение стационарной вязкости}), \quad (13.5)$$

где u – скорость движения слоев жидкости.

Коэффициент пропорциональности η называется *коэффициентом вязкости*.

Поскольку поток импульса равен $J_u = \partial(mu)/\partial t$, то для силы вязкого трения получаем:

$$f_{\text{тр}} = \eta \frac{\partial u}{\partial x} \Sigma, \quad (13.6)$$

где Σ – площадь поверхности, на которую действует сила вязкого трения. Градиент скорости du/dx равен деленной на время dt относительной деформации сдвига слоя толщиной dx

$$d\varepsilon = \frac{u_{x+dx} \cdot dt - u_x \cdot dt}{dx} = \frac{\partial u}{\partial x} \cdot dt.$$

Уравнение (13.6) получено Ньютоном – *уравнение Ньютона*.

Жидкости, коэффициент вязкости η которых не зависит от градиента скорости $\partial u/\partial x$, называются *ньютоновскими жидкостями*, подчиняющимися уравнению Ньютона (13.6). Жидкости, не подчиняющиеся уравнению Ньютона, называются *неньютоновскими жидкостями* (растворы полимеров, кровь и другие жидкости, состоящие из сложных и крупных молекул).

Диффузия. При наличии градиента концентрации $\text{grad } n$ некоторого вещества в среде происходит процесс самопроизвольного выравнивания концентрации вещества по объему среды – процесс диффузии. Уравнение для плотности потока молекул (диффузии) этого вещества:

$$\mathbf{j}_D = -D \cdot \text{grad } n, \quad (13.7)$$

где D – *коэффициент диффузии*.

В одномерном случае

$$j_D = -D \frac{\partial n}{\partial x}. \quad (13.8)$$

Кинетические характеристики процессов переноса в газах.

А. Поперечное сечение σ_v рассеяния. Рассеяние молекулы – это взаимодействие молекулы с другими молекулами (или стенкой сосуда), при котором данная молекула выбывает из направленного потока \mathbf{j} . Рассмотрим модель идеального газа, в которой все молекулы представляются в виде абсолютно жестких шариков (модель

твердых шаров). Рассеянием является абсолютно упругое столкновение таких молекул.

Предположим сначала, что движется только одна выделенная молекула (1 на рис. 13.1), а все молекулы-мишени, с которыми она может столкнуться, неподвижны. Столкновение с молекулой-мишенью возможно, если центр летящей молекулы попадает в круг (заштрихован на рис. 13.1), радиус которого равен диаметру d молекулы. В рассматриваемой модели этот круг и представляет собой *сечение рассеяния*, площадь которого $\sigma_v = \pi d^2$, а d называется *эффективным радиусом столкновения* молекулы.

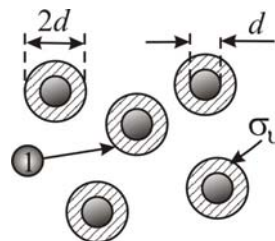


Рис. 13.1. Молекула 1 движется, все остальные молекулы неподвижны. Все молекулы изображены вместе с эффективными сечениями рассеяния (заштрихованные круги).

Если учесть, что в реальном газе движутся все молекулы, включая и молекулы-мишени, со скоростями, описываемыми распределением Максвелла, то сечение рассеяния в $\sqrt{2}$ раза больше. Таким образом, в модели твердых шаров площадь σ_v поперечного сечения рассеяния определяется формулой:

$$\sigma_v = \sqrt{2}\pi d^2. \quad (13.9)$$

Площадь поперечного сечения σ_v (и эффективный диаметр молекул) определяется вероятностью dP столкновения летящей частицы с частицей-мишенью в слое, имеющем толщину dx :

$$dP = \sigma_v n_0 dx, \quad (13.10)$$

где n_0 – концентрация частиц - мишеней.

Вообще говоря, эффективный диаметр молекул зависит от температуры. Эта зависимость может быть описана полуэмпирической *формулой Сезерленда*:

$$d_T = d_\infty \sqrt{1 + \frac{\Phi_0}{RT}},$$

где d_T и d_∞ – диаметры молекул при температуре T и при $T \rightarrow \infty$, $[1 + \Phi_0 / (RT)]^{1/2}$ – поправочный множитель, учитывающий взаимодействие молекул.

Б. Средняя длина свободного пробега ℓ – это расстояние, при прохождении которого столкновение произойдет с вероятностью, равной единице. Из (13.10) с учетом (13.9) имеем:

$$\ell = \frac{1}{\sigma_v n_0} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n_0}, \quad (13.11)$$

где d – эффективный диаметр молекулы.

В. Среднее время свободного пробега – среднее время между двумя последовательными актами рассеяния молекулы:

$$\tau = \frac{\ell}{\langle v \rangle} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n_0 \langle v \rangle}, \quad (13.12)$$

где средняя скорость молекул (по распределению Максвелла) равна

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}. \quad (13.13)$$

Г. Средняя частота столкновений (актов рассеяния) для молекулы

$$\langle \varpi \rangle = \frac{1}{\tau} = \sqrt{2}\pi d^2 n_0 \langle v \rangle. \quad (13.14)$$

В табл. 13.1 газокинетические параметры ℓ , τ и $\langle \varpi \rangle$ газов представлены как функции температуры и давления.

Таблица 13.1.

Зависимость газокинетических характеристик газов от температуры и давления

Средняя скорость хаотического (теплового) движения	$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8R}{\pi M}} \cdot \sqrt{T}$
Средняя длина свободного пробега	$\ell = \left[\frac{k_B}{\sqrt{2}\pi d^2} \right] \cdot \frac{T}{p} \quad (13.15)$
Среднее время свободного пробега	$\tau = \left[\frac{\sqrt{k_B m}}{4\sqrt{\pi} d^2} \right] \cdot \frac{\sqrt{T}}{p} \quad (13.16)$
Средняя частота столкновений	$\langle \varpi \rangle = \left[\frac{4\sqrt{\pi} d^2}{\sqrt{k_B m}} \right] \cdot \frac{p}{\sqrt{T}} \quad (13.17)$

Стационарные процессы переноса в газах. Общее уравнение. Рассмотрим безграничный объем, заполненный идеальным газом со средней концентрацией молекул n_0 . Средняя скорость молекул газа – $\langle v \rangle$, средняя длина свободного пробега молекул – ℓ .

Поток физической величины Y характеризуется его плотностью:

$$j_Y = -\frac{1}{3}\langle v \rangle n_0 \ell \frac{\partial Y}{\partial x}. \quad (13.18)$$

Вид уравнения (13.18) для различных процессов переноса приводится ниже.

Диффузия в газах. Пусть имеется смесь газов с общей концентрацией молекул $n_0 = n(x) + n'(x)$, где $n(x)$ – концентрация первого газа, а $n'(x)$ – концентрация второго газа в точке с координатой x . При наличии градиента концентраций в смеси газов происходит процесс самопроизвольного выравнивания концентраций веществ – процесс диффузии. Принимая за физическую величину Y относительную концентрацию первого газа $Y = n(x)/n_0$, на основании (13.18) получаем уравнение для плотности потока молекул (диффузии) первого газа (*уравнение Фика*):

$$j_n = -\frac{1}{3}\langle v \rangle \ell \frac{\partial n}{\partial x}, \quad (13.19)$$

где коэффициент диффузии

$$D = \frac{1}{3}\langle v \rangle \ell. \quad (13.20)$$

Уравнение Фика описывает так называемый процесс самодиффузии.

Учитывая (13.13) и (13.15), получаем зависимость D от температуры и давления:

$$D = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n_0} = \left[\frac{2k_B}{3d^2} \sqrt{\frac{R}{\pi^3 M}} \right] \cdot \frac{T^{3/2}}{p}. \quad (13.21)$$

Теплопроводность газов. В этом случае переносимой физической величиной Y является энергия теплового движения $Y = (i/2)k_B T(x)$. Учтем, что

$$\frac{i}{2}k_B n_0 = \left(\frac{i}{2}R\right) \frac{(n_0 m)}{(N_A m)} = C_V \frac{\rho}{M} = \bar{C}_V \rho,$$

где i – число степеней свободы, C_V – молярная, а \bar{C}_V – удельная теплоемкость газа в изохорическом процессе, ρ – плотность газа, m – масса одной молекулы. Тогда уравнение (13.18) описывает процесс теплопроводности (переноса энергии теплового хаотического движения молекул путем соударений):

$$j_Q = -\frac{1}{3}\langle v \rangle \ell \bar{C}_V \rho \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (13.22)$$

и называется уравнением Фурье.

Коэффициент пропорциональности в (13.22) при производной $\partial T / \partial x$

$$\lambda = \frac{1}{3}\langle v \rangle \ell \bar{C}_V \rho \quad (13.23)$$

называется коэффициентом теплопроводности газа. Уравнение (13.23) справедливо, если изменение температуры на длине свободного пробега молекул мало.

Зависимость коэффициента теплопроводности от давления и температуры получаем, используя зависимости от p и T газокинетических характеристик ($\langle v \rangle$, ℓ , $\rho = \frac{Mp}{RT}$, $\bar{C}_V = C_V / M$):

$$\lambda = \left[\frac{2k_B C_V}{3d^2 \sqrt{\pi^3 R M}} \right] \sqrt{T}. \quad (13.24)$$

Как следует из (13.24) коэффициент теплопроводности не зависит от давления и плотности газа (закон Максвелла) и растет с температурой пропорционально \sqrt{T} .

Вязкость в газах. Если в газе имеется направленный поток молекул со скоростью u , зависящей от x : $u(x)$ и молекулы хаотически движутся со скоростью $v(T)$, то имеет место перенос импульса $Y = mu(x)$ в направлении, противоположном $\text{grad} u(x)$. В этом

случае уравнение (13.18) описывает процесс вязкости (переноса импульса упорядоченного движения молекул):

$$j_u = -\frac{1}{3}\langle v \rangle \ell \rho \frac{\partial u}{\partial x} \quad \text{или} \quad j_u = -\eta \frac{\partial u}{\partial x}, \quad (13.25)$$

где коэффициент вязкости:

$$\eta = -\frac{1}{3}\langle v \rangle \ell \rho. \quad (13.26)$$

С учетом зависимостей газокинетических характеристик от давления и температуры (13.13) и (13.15), можно получить зависимость коэффициента вязкости от p и T имеет следующий вид:

$$\eta = \left[\frac{2k_B}{3d^2} \sqrt{\frac{M}{\pi^3 R}} \right] \sqrt{T}. \quad (13.27)$$

Коэффициент вязкости жидкостей. Процесс переноса импульса (*вязкость*) в жидкости осуществляется путем перескока молекулы из трубки тока с большей скоростью в соседнюю трубку тока с меньшей скоростью. При перескоке молекула переносит с собой и физическое свойство – импульс. Механизм переноса импульса (и концентрации в процессе диффузии) в жидкостях носит активационный характер, в отличие от газов, для которых характерен ударный механизм переносов.

Согласно эмпирической формуле Бачинского коэффициент сдвиговой вязкости η обратно пропорционален свободному объему:

$$\eta = \frac{B}{V - V_0}, \quad (13.28)$$

где V – объем жидкости, V_0 – минимальный объем жидкости, который она занимала бы при максимальном сжатии, $(V - V_0)$ – свободный объем, B – константа.

Коэффициент вязкости жидкости характеризует подвижность молекул. Чем выше вязкость, тем меньше подвижность молекул. При повышении температуры кинетическая энергия движения молекул увеличивается, молекулы с большей вероятностью преодолевают потенциальные барьеры и перескакивают в новое положение равновесия, в результате чего вязкость всех жидкостей уменьшается с ростом температуры:

$$\eta = B_0 \exp \left[+ \frac{E_a}{k_B T} \right], \quad (13.29)$$

где $B_0 = B/(Nw_0)$ – константа в первом приближении, N – число молекул, E_a – энергия активации, w_0 – объем молекулы.

Таким образом, коэффициент вязкости жидкостей характеризуется экспоненциальной зависимостью от температуры.

Вакуум. Состояние газа, при котором длина свободного пробега молекул ℓ сравнима с характерным размером сосуда L , называется *вакуумом*, причем

- $\ell < L$ – низкий вакуум;
- $\ell \approx L$ – средний вакуум;
- $\ell \gg L$ – высокий вакуум.

В условиях среднего и высокого вакуума молекулы газа чаще сталкиваются со стенками сосуда, чем друг с другом, и можно считать, что средняя длина свободного пробега сравнима с характерным размером сосуда $\ell \approx L$, то есть перестает зависеть от концентрации. Для состояния вакуума коэффициент диффузии равен

$$D = \left[\frac{L}{3} \sqrt{\frac{8R}{\pi M}} \right] \sqrt{T},$$

а коэффициент теплопроводности –

$$\lambda = \left[\frac{L \bar{C}_V}{3} \sqrt{\frac{8M}{\pi R}} \right] \frac{p}{\sqrt{T}}.$$

13.2. Задачи с решениями

Задача 13.2.1. Большой круг химических реакций может быть объяснен на основе столкновений. Скорость химической реакции пропорциональна частоте столкновений. Определите число Z столкновений, происходящих в 1 см^3 за 1 секунду между молекулами идеального газа при температуре T . Концентрация молекул n , масса m , эффективный диаметр d .

Решение

За время Δt одна выделенная молекула испытывает $\Delta t/\tau$ столкновений (τ – время одного столкновения). В 1 см^3 находится n мо-

лекул, поэтому число столкновений за время Δt

$$Z_{\Delta t} = \frac{1}{2} n \cdot \frac{\Delta t}{\tau},$$

где множитель $\frac{1}{2}$ учитывает, что в каждом столкновении участвуют две молекулы. Таким образом, число столкновений молекул газа за одну секунду в 1 см^3

$$Z = \frac{1}{2} \cdot \frac{n}{\tau} = \frac{1}{2} n \frac{\langle v \rangle}{\ell} = \frac{1}{2} n \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \left[\sqrt{2} \pi d^2 \right] = 2n^2 d^2 \sqrt{\frac{\pi k_B T}{m}}.$$

Замечание. Если нас интересует частота столкновений атомов разных веществ A и B , то полученная формула трансформируется в следующую:

$$Z_{AB} = 2n_A n_B d^2 \sqrt{\frac{\pi k_B T}{m_{\text{пр}}}},$$

где эффективный диаметр рассеяния молекул $d = (d_A + d_B)/2$, а приведенная масса $m_{\text{пр}}$ определяется соотношением $1/m_{\text{пр}} = 1/m_A + 1/m_B$.

Ответ: $Z = 2n^2 d^2 \sqrt{\pi k_B T / m}.$

Задача 13.2.2. Считая газокинетический диаметр молекулы углекислого газа равным $d = 3,5 \text{ \AA}$, определить среднюю длину свободного пробега этих молекул при температуре 50°C и давлении $133,3 \text{ Па} = 1 \text{ мм рт.ст.}$

Решение

Учитывая, что $n_0 = p/(k_B T)$, для длины свободного пробега (13.11) получаем

$$\ell = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n_0} = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d^2 p} \approx \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 323}{\sqrt{2} \pi (3,5 \cdot 10^{-10}) \cdot 133,3} \approx 6,2 \cdot 10^{-5} \text{ м} \approx 1,8 \cdot 10^5 d.$$

При нормальных условиях ($p = 1 \text{ атм} = 760 \text{ мм рт.ст.}$, $T = 0^\circ\text{C}$) $\ell \approx 300d = 1050 \text{ \AA}$, т.е. длина свободного пробега молекул углекислого газа в триста раз превышает их диаметр.

Ответ: $\ell = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d^2 p} \approx 6,2 \cdot 10^{-5} \text{ м}.$

Задача 13.2.3. Коэффициент теплопроводности азота при температуре $T = 0^\circ\text{C}$ равен $\lambda = 0,0134 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$. Оцените размер молекул азота в рамках модели твердых шаров.

Решение

В приближении идеального газа

$$\rho = n_0 M / N_A,$$

$$\text{удельная теплоемкость } \bar{C}_V = \frac{C_V}{M} = i \frac{R}{2M} = \frac{5R}{2M},$$

где $M = 28 \text{ г/моль}$ – молярная масса, $i = 5$ – число степеней свободы молекулы азота (3 поступательных и 2 вращательных степени свободы).

Подставляя полученные соотношения для плотности и удельной теплоемкости, а также (13.13) и (13.15) в выражение (13.23), для коэффициента теплопроводности получаем:

$$\lambda = \frac{1}{3} \left(n_0 \frac{M}{N_A} \right) \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \left(\frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n_0} \right) \frac{5R}{2M} = \frac{5k_B}{3d^2} \sqrt{\frac{RT}{\pi^3 M}}. \quad (13.30)$$

Из (13.30) определяем эффективный диаметр молекулы азота в модели твердых сфер:

$$d^2 = \frac{5k_B}{3\lambda} \sqrt{\frac{RT}{\pi^3 M}} = 9,04 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2, \quad d \approx 3 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 3 \text{ \AA}.$$

$$\text{Ответ: } d = \sqrt{\frac{5k_B}{3\lambda} \sqrt{\frac{RT}{\pi^3 M}}} \approx 3,0 \cdot 10^{-10} \text{ м}.$$

Задача 13.2.4. Коэффициент теплопроводности воздуха при температуре $T_0 = 0^\circ\text{C}$ и нормальном давлении равен $\lambda_0 = 0,0244 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$. Найти температурную зависимость коэффициента теплопроводности и его значение при $T_1 = 40^\circ\text{C}$.

Решение

Полагая $d = 1 \text{ \AA}$, оценим длину свободного пробега молекул по формуле (13.15):

$$\ell = \left[\frac{k_B}{\sqrt{2} \pi d^2} \right] \cdot \frac{T}{p} \approx \left[\frac{1,38 \cdot 10^{-23}}{\sqrt{2} \pi 10^{-20}} \right] \cdot \frac{273}{10^5} \approx 8,5 \cdot 10^{-7} \text{ м} = 0,85 \text{ мкм}.$$

Если размеры сосуда, в котором находится газ, значительно превосходят длину свободного пробега молекул, то справедливы все формулы для λ . Полагая в рамках классической теории $C_V = \text{const}$ и используя $\lambda \sim \sqrt{T}$, для коэффициента теплопроводности при 40°C получаем:

$$\lambda_{40} = \lambda_0 \sqrt{\frac{T_1}{T_0}} = 0,0244 \sqrt{\frac{313}{273}} \approx 0,0263 \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}.$$

Ответ: $\lambda_{40} = \lambda_0 \sqrt{\frac{T_1}{T_0}} \approx 0,0263 \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}.$

Задача 13.2.5. Пространство между двумя очень длинными коаксиальными цилиндрами, радиусы которых R_1 и R_2 ($R_2 > R_1$, см. рис. 13.2), заполнено однородным идеальным газом, коэффициент теплопроводности которого равен λ . Температуры цилиндров поддерживаются постоянными: $T(R_1) = T_1$, $T(R_2) = T_2$, причем $T_1 > T_2$. В указанном интервале температур можно пренебречь зависимостью λ от температуры. Считать, что конвекция отсутствует, а длина свободного пробега молекул много меньше зазора между цилиндрами. Найти в пространстве между цилиндрами: $T(r)$, dT/dr , поток теплоты J_O в расчете на единицу длины цилиндров.

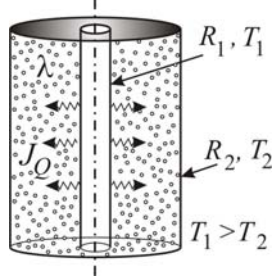


Рис. 13.2. Пространство между коаксиальными цилиндрами (радиусы R_1 и R_2) заполнено идеальным газом. Температуры цилиндров постоянны.

Решение

Так как температуры внутреннего и внешнего цилиндров поддерживаются постоянными, в пространстве между ними устанавливается постоянный поток теплоты и постоянное распределение температуры, которое в силу симметрии задачи зависит только от r . Стационарный поток теплоты через цилиндрическую поверхность радиуса $R_1 < r < R_2$ и длины h найдем по закону Фурье (13.22):

$$J_Q = j_Q \Sigma = -\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \cdot 2\pi r h = \text{const}.$$

Интегрируя, имеем (при $h = 1$):

$$-\lambda 2\pi T = \frac{J_Q}{h} \ln r + A_1. \quad (13.31)$$

Используя два граничных условия для температуры $T(R_1) = T_1$ и $T(R_2) = T_2$, вычисляем значение константы интегрирования

$$A_1 = 2\pi\lambda \frac{T_2 \ln R_1 - T_1 \ln R_2}{\ln(R_2 / R_1)}$$

и величину потока теплоты J_Q/h , приходящегося на единицу длины цилиндров:

$$\frac{J_Q}{h} = \frac{2\pi\lambda}{\ln(R_2 / R_1)} (T_1 - T_2). \quad (13.32)$$

По форме уравнение (13.32) аналогично закону Ома. Разность температур $T_1 - T_2$ называется *температурным напором*, а $2\pi\lambda / \ln(R_2 / R_1)$ – *тепловой проводимостью* единицы длины цилиндрической стенки, а обратная величина $R_T = \frac{1}{2\pi\lambda} \ln(R_2 / R_1)$ – *тепловым (термическим) сопротивлением* единицы длины цилиндрической стенки.

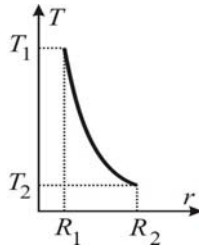


Рис. 13.3. Зависимость температуры между коаксиальными цилиндрами от r в системе, представленной на рис. 13.2.

Подставляя в (13.31) значения A_1 и J_Q , находим зависимость температуры и градиента температуры от радиуса r :

$$\begin{aligned} T(r) &= \frac{T_2 \ln(r / R_1) - T_1 \ln(r / R_2)}{\ln(R_2 / R_1)} = \\ &= T_1 - (T_1 - T_2) \frac{\ln(r / R_1)}{\ln(R_2 / R_1)}, \end{aligned} \quad (13.33)$$

$$\frac{dT}{dr} = \frac{T_2 - T_1}{\ln(R_2 / R_1)} \cdot \frac{1}{r} < 0.$$

Заметим, что распределение температуры вдоль радиуса (13.33) не зависит от коэффициента теплопроводности газа, то есть одинаково для всех газов.

На рис.13.3. представлена зависимость температуры между коаксиальными цилиндрами от r .

$$\text{Ответ: } T(r) = T_1 - (T_1 - T_2) \frac{\ln(r/R_1)}{\ln(R_2/R_1)}, \quad \frac{dT}{dr} = \frac{T_2 - T_1}{\ln(R_2/R_1)} \cdot \frac{1}{r},$$

$$\frac{J_Q}{h} = \frac{2\pi\lambda}{\ln(R_2/R_1)} (T_1 - T_2).$$

Задача 13.2.6. Ледяной шарик, имеющий температуру $T_0 = 0^\circ\text{C}$ и радиус $R_0 = 5$ см, помещается в большой бассейн с водой при температуре $T_b = 20^\circ\text{C}$. Коэффициент теплопроводности воды $\lambda = 0,584$ Вт/(м·К), удельная теплота плавления льда $\bar{L} = 332,4$ Дж/г. Один килограмм льда занимает объем 1090 см³. Считать, что температура в объеме льда неизменна, лед плавится с поверхности, а теплопередача в воде осуществляется только путем теплопроводности. Определить, за какое время ледяной шарик расплавится.

Решение

Чем меньше радиус шарика, тем быстрее происходит выравнивание температур. Запас тепловой энергии пропорционален объему $\sim R^3$, а тепловые потери происходят с поверхности, площадь которой $\sim R^2$. Поэтому энергетически экономичными являются более крупные объекты. Так и у живых организмов: чем мельче организм, тем больше он нуждается в защите от тепловых потерь.

В связи с тем, что температура льда неизменна, а бассейн воды большой, будем решать данную задачу в рамках модели, подразумевающей процесс теплопроводности в воде стационарным.

Как и в задаче 13.2.5 записываем уравнение стационарной теплопроводности: $J_Q = -\lambda \frac{dT}{dr} 4\pi r^2$, где $J_Q = \text{const}$, а r – расстояние от центра ледяного шара. Решая уравнение при следующих граничных условиях: температура T_1 при r_1 и температура T_2 при r_2 , получаем распределение температуры в воде:

$$T(r) = T_1 + \frac{(T_2 - T_1)}{(1/r_2 - 1/r_1)} (1/r - 1/r_1).$$

Пусть $r_1 = R(t)$ – изменяющийся со временем радиус ледяного шара, температура которого $T_1 = T_0$. При $r_2 \rightarrow \infty$ температура воды

равна исходной температуре воды в бассейне: $T_2 = T_B$. Тогда распределение температуры принимает вид:

$$T(r) = T_B - (T_B - T_0)R/r.$$

Приток теплоты к шарiku за время dt равен

$$\delta Q = j_Q 4\pi R^2 dt,$$

где плотность потока теплоты j_Q пропорциональна градиенту температуры вблизи поверхности шарика:

$$j_Q = -\lambda \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=R} = -\lambda \frac{1}{R} (T_B - T_0).$$

Таким образом, для теплоты получаем:

$$\delta Q = -4\pi\lambda R (T_B - T_0) dt. \quad (13.34)$$

Эта теплота идет на плавление поверхностного слоя льда толщиной dR и объемом $4\pi R^2 dR$:

$$\delta Q = \rho \bar{L} (4\pi R^2 dR).$$

Приравнявая полученное для δQ выражение для δQ и (13.34), получаем уравнение

$$dt = \frac{-\rho \bar{L}}{\lambda (T_B - T_0)} R dR,$$

интегрируя которое

$$\int_0^{\Delta t} dt = \int_{R_0}^0 \frac{-\rho \bar{L}}{\lambda (T_B - T_0)} R dR,$$

находим

$$\Delta t = \frac{\rho \bar{L}}{2\lambda (T_B - T_0)} R_0^2 = \frac{10^3 / 1,09 \cdot 3,324 \cdot 10^5}{2 \cdot 584 \cdot 10^{-3} \cdot 20} (5 \cdot 10^{-2})^2 \text{ с} \approx 9 \text{ час}.$$

Замечание. Рассмотренный процесс, строго говоря, не является стационарным, так как распределение температуры $T(r)$ изменяется со временем при уменьшении радиуса ледяного шарика.

$$\text{Ответ: } \Delta t = \frac{\rho \bar{L}}{2\lambda (T_B - T_0)} R_0^2 \approx 9 \text{ час}.$$

Задача 13.2.7. Плоская стена туннельной печи для обжига глиняного кирпича состоит из трех слоев кирпича (рис. 13.4): шамотного (толщина $h_1 = 23$ см, коэффициент теплопроводности $\lambda_1 = 1,1$ Вт/(м·К)), изоляционного ($h_2 = 23$ см, $\lambda_2 = 0,28$ Вт/(м·К)) и красного ($h_3 = 25$ см, $\lambda_3 = 0,56$ Вт/(м·К)). Температура газов внутри печи $T_{in} = 1\,000^\circ\text{C}$, снаружи – $T_{ex} = 30^\circ\text{C}$. Коэффициент теплоотдачи* внутренней поверхности печи $\alpha_1 = 15$ Вт/(м²·К), наружной поверхности $\alpha_2 = 8$ Вт/(м²·К). Определить потери тепла с одного квадратного метра поверхности стены печи и температуры на поверхностях раздела слоев.

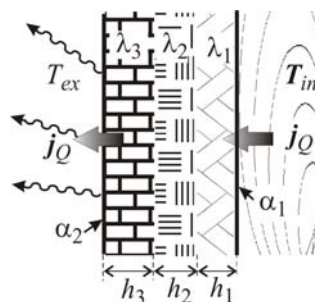


Рис. 13.4. Плоская стенка туннельной печи (см. условие задачи).

Решение

Процесс теплообмена между движущимся газом (или жидкостью) и твердой стенкой называется *конвективным теплообменом*. Конвективный теплообмен – сложный процесс, включающий как конвекцию, так и теплопроводность. На этот процесс влияют многие факторы: причина движения газа (движение может быть как свободным, так и вынужденным); тип движения (ламинарное или турбулентное); физические свойства газа (плотность, коэффициент теплопроводности, теплоемкость, коэффициент вязкости); форма, размеры и состояние поверхности омываемой газом стенки.

Для расчета плотности потока теплоты в случае конвективного теплообмена применяется *уравнение Ньютона*:

$$j_Q = \alpha \Delta T,$$

в котором *коэффициент теплоотдачи* α , определяемый чаще всего экспериментально, учитывает все выше указанные факторы, $\Delta T = T_{ст} - T_{г}$ – разность температур наружной поверхности стенки $T_{ст}$ и движущегося газа $T_{г}$.

Поскольку процесс передачи тепла является стационарным, то количество теплоты, поглощенное внутренней стенкой за счет кон-

* Коэффициент теплоотдачи α есть количество теплоты передаваемое от горячего теплоносителя к холодному через 1 м² поверхности при средней разности температур в один градус за 1 с.

вективного теплообмена, равно теплоте, передаваемой многослойной стенкой путем теплопроводности, и равно теплоте, передаваемой наружной поверхностью печи окружающей среде также путем конвективного теплообмена:

$$j_Q = \alpha_1(T_{\text{in}} - T_1) = \frac{\Delta T}{R_T} = \alpha_2(T_2 - T_{\text{ex}}), \quad (13.35)$$

где T_1 – температура внутренней поверхности печи, T_2 – температура наружной поверхности печи, $\Delta T = T_1 - T_2$, R_T – тепловое сопротивление единицы поверхности многослойной стенки (см. задачу 13.2.5). Так как «тепловые сопротивления» h_i/λ_i отдельных слоев соединены последовательно, суммарное сопротивление многослойной стенки

$$R_T = \sum_{i=1}^3 \frac{h_i}{\lambda_i} = \frac{0,23}{1,1} + \frac{0,23}{0,28} + \frac{0,25}{0,56} \approx 1,48 \left[\text{м}^2 \cdot \text{К/Вт} \right].$$

Из (13.35) имеем систему из двух уравнений:

$$\left. \begin{aligned} \alpha_1(T_{\text{in}} - T_1) &= \alpha_2(T_2 - T_{\text{ex}}) \\ \alpha_1(T_{\text{in}} - T_1) &= (T_1 - T_2)/R_T \end{aligned} \right\},$$

решая которую, получаем:

$$T_1 = \frac{\alpha_1 T_{\text{in}} (\alpha_2 R_T + 1) / \alpha_2 + T_{\text{ex}}}{1 + R_T \alpha_1 + \alpha_1 / \alpha_2} \approx 1230 \text{ К} \approx 960^\circ \text{С},$$

$$T_2 = (T_{\text{in}} - T_1) \frac{\alpha_1}{\alpha_2} + T_{\text{ex}} =$$

$$= \frac{(1 + R_T \alpha_1)(T_{\text{ex}} + T_{\text{in}} \frac{\alpha_1}{\alpha_2}) - \frac{T_{\text{in}} \alpha_1^2 R_T}{\alpha_2}}{1 + R_T \alpha_1 + \frac{\alpha_1}{\alpha_2}} \approx 375 \text{ К} = 102^\circ \text{С},$$

$$j_Q = \frac{(T_2 - T_1)}{R_T} \approx 580 \text{ Вт/м}^2.$$

Температуры на поверхности разделов слоев могут быть найдены, например, по следующим формулам теплопроводности для отдельных слоев:

$$T_3 = T_1 - j_Q \frac{h_1}{\lambda_1} \approx 1110 \text{ K} \approx 840^\circ \text{C}$$

$$T_4 = T_2 + j_Q \frac{h_3}{\lambda_3} \approx 630 \text{ K} \approx 360^\circ \text{C}.$$

Ответ: $j_Q = (T_2 - T_1) / R_T \approx 580 \text{ Вт/м}^2$,

$$T_3 = T_1 - j_Q h_1 / \lambda_1 \approx 840^\circ \text{C}, \quad T_4 = T_2 + j_Q h_3 / \lambda_3 \approx 360^\circ \text{C}.$$

Задача 13.2.8. Открытый сосуд с теплоизолированными стенками частично заполнен водой, которая понемногу испаряется. Температура воды постоянна и на $\Delta T = 4 \text{ K}$ ниже температуры окружающего воздуха. Оценить разность концентраций Δn пара над поверхностью воды и на уровне верхней границы сосуда, считая, что разность концентраций определяется только диффузией. Среднюю длину свободного пробега молекул водяного пара и воздуха считать одинаковыми. Удельная теплота парообразования воды $\bar{L}_1 = 2,4 \cdot 10^6 \text{ Дж / кг}$.

Решение

Пусть индекс 1 относится к пару H_2O , 2 – к воздуху.

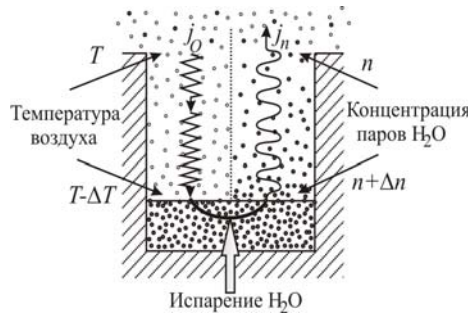


Рис. 13.5. Схематическое изображение процессов теплопроводности воздуха (слева) и диффузии паров воды (справа).

Непрерывное испарение воды и диффузия испарившихся молекул воды (рис.13.5, правая сторона) должны были бы приводить к непрерывному падению температуры воды. Но она по условию задачи постоянна. Подвод теплоты осуществляется воздухом в процессе теплопроводности (рис.13.5, левая сторона). Отсюда вытекают два следствия.

1. Число молекул водяных паров вблизи поверхности воды должно быть постоянным $n_1 = \text{const}$, то есть число молекул Δn_{1D} , уносимых в процессе диффузии, должно быть равно числу молекул воды Δn_{1L} , испарившихся с поверхности воды за то же время Δt :

$$\Delta n_{1D} = \Delta n_{1L}, \quad (13.36)$$

2. Теплота q_{1L} , необходимая для выпаривания Δn_{1L} молекул, равная

$$\Delta q_{1L} = m_1 \Delta n_{1L} \cdot \bar{L} \quad (13.37)$$

(m_1 – масса одной молекулы воды), должна компенсироваться теплотой $\Delta q_{2\lambda}$, приносимой воздухом в процессе теплопроводности за то же время Δt :

$$\Delta q_{1L} = \Delta q_{2\lambda}. \quad (13.38)$$

Так как $\Delta T = \text{const}$ и $\Delta n = \text{const}$, то рассматриваемые процессы переноса (диффузия молекул воды и теплопроводность воздуха) являются стационарными (не зависящими от времени) и к ним применимы уравнения Фурье (13.22) и Фика (13.19). Предположим, что градиенты концентрации и температуры постоянны и равны соответственно $dn/dz \approx \Delta n/h$ и $dT/dz = \Delta T/h$, где h – расстояние от поверхности воды до края сосуда. Тогда уравнения диффузии молекул воды и теплопроводности воздуха принимают вид:

$$j_n = \frac{\Delta n_{1D}}{\Delta t} = -D \frac{\Delta n}{h}, \quad (13.39)$$

$$j_Q = \frac{\Delta q_{2\lambda}}{\Delta t} = -\lambda \frac{\Delta T}{h}. \quad (13.40)$$

Используя (13.36)–(13.38), запишем систему уравнений (13.39) и (13.40) относительно Δn_{1L} :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\Delta n_{1L}}{\Delta t} &= -D \frac{\Delta n}{h} \\ \frac{m_1 \Delta n_{1L} \cdot \bar{L}}{\Delta t} &= -\lambda \frac{\Delta T}{h} \end{aligned} \right\} \quad (13.41)$$

Разделяя одно уравнение системы (13.41) на другое, получаем

$$\Delta n = \frac{\lambda \Delta T}{m_1 \bar{L} D}. \quad (13.42)$$

Здесь $\lambda = \frac{1}{3} \ell_2 \langle v_2 \rangle \rho_2 \bar{C}_V$ – коэффициент теплопроводности воздуха, $D = \frac{1}{3} \ell_1 \langle v_1 \rangle$ – коэффициент диффузии паров воды. Подставляя выражения для коэффициентов переноса в (13.42) и учитывая условие задачи $\ell_1 = \ell_2$, имеем:

$$\Delta n = \frac{\langle v_2 \rangle \rho_2 \bar{C}_V}{\langle v_1 \rangle m_1 \bar{L}_1} \Delta T.$$

При вычислении отношения средних скоростей молекул воздуха $\langle v_2 \rangle$ и паров воды $\langle v_1 \rangle$ можно положить температуры одинаковыми: $\langle v_2 \rangle / \langle v_1 \rangle = \sqrt{M_1 / M_2}$. Воздух можно считать двухатомным газом с числом степеней свободы, равным пяти, удельной теплоемкостью $\bar{C}_V = \frac{5R}{2M_2}$, плотностью $\rho_2 \approx 1,29 \text{ кг / м}^3$. Окончательно получаем:

$$\begin{aligned} \Delta n &= \frac{5R \rho_2 N_A \Delta T}{2 \bar{L}_1 M_2 \sqrt{M_1 M_2}} \approx \\ &\approx \frac{5 \cdot 8,31 \cdot 1,29 \cdot 6 \cdot 10^{23} \cdot 4}{2 \cdot 2,4 \cdot 10^6 \cdot 29 \cdot 10^{-3} \sqrt{18 \cdot 29 \cdot 10^{-6}}} \approx 4,04 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}. \end{aligned}$$

$$\text{Ответ: } \Delta n = \frac{5R \rho_2 N_A \Delta T}{2 \bar{L}_1 M_2 \sqrt{M_1 M_2}} \approx 4,04 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}.$$

Задача 13.2.9. Пространство между двумя коаксиальными цилиндрами заполнено водородом (рис. 13.6). Высота внутреннего цилиндра $h = 20 \text{ см}$, его радиус $R_1 = 4 \text{ см}$, высота внешнего цилиндра $h_2 \gg h_1$ и радиус $R_2 = 4,1 \text{ см}$. Внешний цилиндр вращается с угловой скоростью $\omega_0 = 30 \text{ рад/с}$. Для того чтобы внутренний цилиндр оставался неподвижным, к нему прикладывается момент механических сил, равный $M_0 = 2,22 \cdot 10^{-5} \text{ Н} \cdot \text{м}$. Пренебрегая краевыми эффектами, определить коэффициент внутреннего трения водорода и найти распределение скорости упорядоченного движения молекул газа в пространстве между цилиндрами в зависимости от расстояния до оси цилиндров. Этот метод определения коэффициента вязкости называется ротационным. Ротационный метод использу-

ется для определения вязкости жидкостей, смазочных масел, высоковязких лаков, клеев и т.п.

Решение

Сила внутреннего трения, которая вовлекает во вращение концентрические слои газа, связана с различием угловых скоростей соседних слоев, то есть с зависимостью $\omega(r)$. При отсутствии вязкого трения угловые скорости всех слоев газа были бы равны нулю, а различались бы только линейные скорости $u(r) = \omega r$.

Рассмотрим поперечное сечение цилиндров и движение слоев, отстоящих друг от друга на расстояние Δr (рис. 13.6). За время Δt частицы в соседних слоях 1 и 2 проходят по дугам расстояния $\Delta s_1 = r\omega(r)\Delta t$ и $\Delta s_2 = (\omega + \Delta\omega)(r + \Delta r)\Delta t$ соответственно. Относительное смещение частиц равно (см. рис. 13.6):

$$\begin{aligned}\Delta s_{\text{отн}} &\equiv \Delta s''_2 = \Delta s_2 - \Delta s'_2 = \\ &= [(\omega + \Delta\omega)(r + \Delta r) - \omega(r + \Delta r)]\Delta t \approx r\Delta\omega\Delta t.\end{aligned}$$

Таким образом, с изменением радиуса слоя газа (радиальный градиент скорости) изменение относительной скорости имеет вид

$$\frac{\partial s_{\text{отн}} / \partial t}{\partial r} = \frac{\partial u_{\text{отн}}}{\partial r} = r \frac{\partial \omega}{\partial r}.$$

Градиент относительной скорости приводит к появлению потока импульса (13.5), который определяет силу f вязкого трения в жидкости (формула Ньютона) (13.6):

$$f = J_{mu} = j \cdot \Sigma = -\eta \frac{\partial u_{\text{отн}}}{\partial r} \Sigma = -\eta r \frac{\partial \omega}{\partial r} (2\pi r h). \quad (13.43)$$

Условие стационарности вращения слоя жидкости можно записать в следующем виде:

$$|\mathbf{M}(r)| = |\mathbf{M}(r + dr)| = \text{const},$$

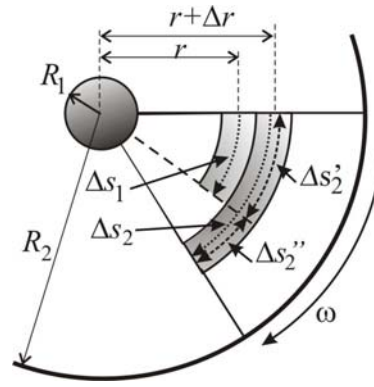


Рис. 13.6. Пространство между двумя коаксиальными цилиндрами заполнено водородом (вид сверху, со стороны торцов цилиндров).

или, используя (13.43):

$$|\mathbf{M}(r)| = rf = -\eta r^2 \frac{\partial \omega}{\partial r} (2\pi r h) = \text{const} . \quad (13.44)$$

Это условие остается справедливым и для слоя, прилегающего к внутреннему цилиндру, для которого момент механических сил равен M_0

$$|\mathbf{M}(r)| = M_0 . \quad (13.45)$$

Подставляя в (13.44) значение константы (13.45), получаем уравнение:

$$\frac{\partial \omega}{\partial r} = \frac{M_0}{2\pi h \eta r^3} . \quad (13.46)$$

Полагая, что скорости прилегающих к цилиндрам слоев совпадают со скоростями цилиндров, получаем граничные условия для угловой скорости:

$$\omega(R_1) = 0 \quad \text{и} \quad \omega(R_2) = \omega_0 . \quad (13.47)$$

Решая уравнение (13.46) с первым граничным условием (13.47), находим

$$\omega(r) = \frac{M_0}{4\pi h \eta} \left(\frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{r^2} \right) . \quad (13.48)$$

Используя второе граничное условие, получаем:

$$\eta = \frac{M_0}{4\pi h \omega_0} \left(\frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{R_2^2} \right) . \quad (13.49)$$

Подставляя (13.49) в (13.48), окончательно получаем

$$\omega(r) = \omega_0 \frac{1/R_1^2 - 1/r^2}{1/R_1^2 - 1/R_2^2} \quad (13.50)$$

и

$$u(r) = r\omega(r) = r\omega_0 \frac{1/R_1^2 - 1/r^2}{1/R_1^2 - 1/R_2^2} . \quad (13.51)$$

Графики полученных зависимостей (13.50) и (13.51) представлены на рис. 13.7. Поскольку расстояние между цилиндрами мало, то в первом приближении зависимости имеют приблизительно линейный характер.

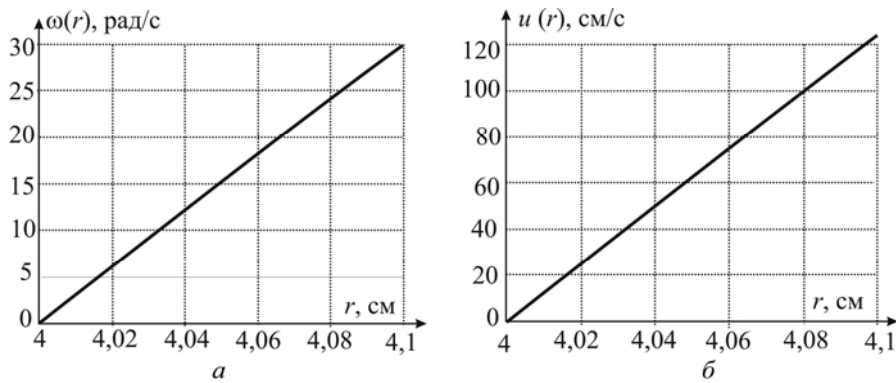


Рис. 13.7. Зависимости угловой (а) и линейной (б) скоростей молекул газа между цилиндрами, изображенными на рис. 13.7, от r .

Используя данные задачи, получаем численное значение коэффициента вязкости:

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{M_0}{4\pi h \omega_0} \left(\frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{R_2^2} \right) \approx \\ &\approx \frac{2,22 \cdot 10^{-5}}{4 \cdot 3,14 \cdot 0,2 \cdot 30} \left(\frac{1}{(0,04)^2} - \frac{1}{(0,041)^2} \right) \approx \\ &\approx 8,9 \cdot 10^{-6} \text{ Н} \cdot \text{с} / \text{м}^2 = 8,9 \cdot 10^{-7} \text{ Пуаз}. \end{aligned}$$

Замечания

1. При решении задачи предполагалось, что движение слоев газа является *ламинарным*, то есть перемешивание между соседними слоями отсутствует. Условие, при котором может происходить устойчивое ламинарное течение, связано с безразмерным *числом Рейнольдса* $Re = \rho u d / \eta$, где ρ – плотность, u – характерная скорость потока, d – характерный линейный размер (например, диаметр трубы) и η – коэффициент динамической вязкости. Число Рейнольдса характеризует вид течения и обычно определяется экспериментально.

Для каждого вида течения существует критическое значение числа Рейнольдса $Re_{кр}$. Ламинарному течению соответствует $Re < Re_{кр}$, а турбулентное течение возможно при $Re > Re_{кр}$. Например, для течения вязкой несжимаемой жидкости по *цилиндрической трубе с круглым сечением* $Re_{кр} = 2300$.

Для проверки ламинарности течения газа в данной задаче положим $u = u_{\max} = R_2 \omega_0$ и $r = r_{\max} = R_2$. Тогда число Рейнольдса равно

$$\text{Re} = \frac{\rho u_{\max} R_2}{\eta}. \quad (13.52)$$

Критическое значение для данной геометрии течения газа $\text{Re}_{\text{кр}} = 1000$. Условие ламинарности потока:

$$\text{Re} < 1000$$

накладывает ограничение на плотность газа:

$$\rho < \rho_c = 10^3 \frac{\eta}{u \cdot r}.$$

Подставляя данные задачи, получаем:

$$\rho_c = 10^3 \frac{\eta}{\omega_0 R_2^2} = 10^3 \frac{8,4 \cdot 10^{-6}}{30 \cdot (4,1 \cdot 10^{-2})^2} \approx 0,17 \text{ кг / м}^3.$$

При атмосферном давлении и температуре $T \approx 300 \text{ K}$ плотность водорода

$$\rho = \frac{p \cdot M_{H_2}}{RT} \approx \frac{2 \cdot 10^{-3} \cdot 10^5}{8,31 \cdot 300} \approx 0,080 \text{ кг / м}^3 < \rho_c,$$

т.е. условие ламинарности соблюдается.

2. Число Рейнольдса используется в качестве критерия подобия при моделировании течения жидкостей и газов, например, при моделировании полетов воздушных кораблей, в медицине – при моделировании движения крови по кровеносной системе или течения вдыхаемого воздуха. Модель должна иметь такое же число Рейнольдса, как и изучаемый объект.

$$\text{Ответ: } \eta = \frac{M_0}{4\pi h \omega_0} \left(\frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{R_2^2} \right), \quad \omega(r) = \omega_0 \frac{1/R_1^2 - 1/r^2}{1/R_1^2 - 1/R_2^2}.$$

Задача 13.2.10. Вязкая жидкость течет вдоль длинной цилиндрической трубы с круглым сечением, радиусом R . Перепад давления на длине трубы h составляет Δp (рис. 13.8). Коэффициент вязкости жидкости η . Определите среднюю скорость потока жидкости и объем жидкости, протекающий через выделенное сечение трубы в единицу времени.

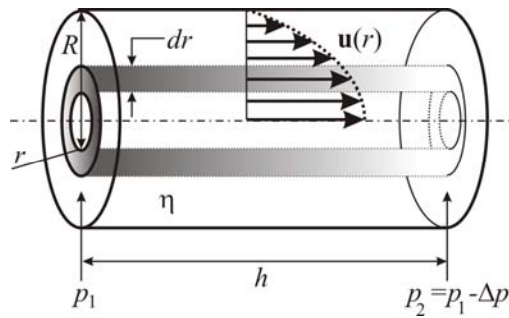


Рис. 13.8. Ламинарное течение вязкой жидкости по трубе за счет перепада давления Δp на длине h . Затемненная область – трубка тока радиуса r и толщиной dr .

Решение

Для течения жидкости вдоль цилиндрической трубы критическое значение числа Рейнольдса $Re_{кр} \approx 2300$ (см. замечание 1 к задаче 13.2.9). При $Re = \rho u(2r)/\eta < Re_{кр}$ течение жидкости – ламинарное, при $Re = \rho u(2r)/\eta > Re_{кр}$ – турбулентное. Таким образом, ламинарное течение жидкости наблюдается при малых скоростях течения u и больших коэффициентах вязкости жидкости или в тонких капиллярных трубках. Для воды при $T = 20^\circ\text{C}$ коэффициент вязкости $\eta = 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{с} / \text{м}^2$, поэтому ламинарное течение со средней скоростью $u = 1 \text{ м/с}$ возможно лишь в трубках с радиусом $r < 1,1 \text{ мм}$.

Полагая, что скорость жидкости на внутренней поверхности трубы равна нулю (жидкость «прилипает» к стенкам трубы), найдем распределение скоростей молекул жидкости вдоль радиуса в поперечном сечении трубы. Для этого выделим произвольную трубку тока, которой в данной задаче является цилиндр с внутренним радиусом r , внешним $r+dr$ и длиной h (см. рис. 13.8). Запишем уравнение движения (второй закон Ньютона) для массы жидкости, заключенной в трубке тока длиной h . Учитывая, что движение жидкости равномерное и ускорение равно нулю, имеем:

$$0 = \Delta p \cdot (2\pi r dr) + f_r - f_{r+dr}, \quad (13.53)$$

где f_r – сила вязкого трения, действующая на внутреннюю боковую поверхность цилиндрической трубки, а f_{r+dr} – на внешнюю

боковую поверхность; Δp – разность давлений на торцевых поверхностях трубки, а $2\pi r dr$ – площадь торцевой поверхности.

На основании уравнения Ньютона (13.6):

$$f_r = \eta \left(\frac{\partial u}{\partial r} 2\pi r h \right) \Big|_r, \quad f_{r+dr} = \eta \left(\frac{\partial u}{\partial r} 2\pi r h \right) \Big|_{r+dr}.$$

Для разности сил вязкого трения имеем:

$$f_{r+dr} - f_r = 2\pi\eta h \left[\left(r \frac{\partial u}{\partial r} \right) \Big|_{r+dr} - \left(r \frac{\partial u}{\partial r} \right) \Big|_r \right] = 2\pi\eta h \cdot d \left[r \frac{\partial u}{\partial r} \right].$$

Подставляя полученное соотношение в (13.53), получаем уравнение

$$\frac{\Delta p}{\eta h} r dr = d \left(r \frac{\partial u}{\partial r} \right),$$

интегрируя которое, находим:

$$\frac{\Delta p}{2\eta h} r^2 = r \frac{\partial u}{\partial r} + C_1.$$

Константа интегрирования $C_1=0$, так как $\frac{\partial u}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0$. Таким образом, приходим к уравнению:

$$\frac{\Delta p}{2\eta h} r = \frac{\partial u}{\partial r},$$

интегрируя которое при условии $u \Big|_{r=R} = 0$, получаем:

$$u(r) = \frac{\Delta p}{4\eta h} (R^2 - r^2).$$

$$\text{Максимальная скорость потока } u_0 = \frac{R^2 \Delta p}{4\eta h}.$$

За время dt через сечение данной трубки тока проходит объем жидкости, равный

$$dV = u(r) dt (2\pi r dr).$$

Суммарный объем жидкости, протекающей через выделенное сечение цилиндрической трубы равен:

$$\Delta V = \int dV = \int_0^R \frac{\Delta p}{4\eta h} (R^2 - r^2) dt \cdot 2\pi r dr = dt \frac{\pi R^4 \Delta p}{8\eta h}.$$

Тогда объемный поток жидкости:

$$J_V = \frac{\Delta V}{dt} = \frac{\pi R^4}{8\eta} \frac{\Delta p}{h} - \text{формула Пуазейля. (13.54)}$$

Среднее значение скорости потока:

$$\langle u \rangle = \frac{1}{\pi R^2} \int_0^R \frac{\Delta p}{4\eta h} (R^2 - r^2) 2\pi r dr = \frac{R^2 \Delta p}{8\eta h} = \frac{u_0}{2}.$$

По форме формула Пуазейля (13.54) аналогична закону Ома, где вместо силы тока – поток объема жидкости J_V (объем жидкости, протекающей через сечение трубы за единицу времени – «расход жидкости»), а вместо напряжения – разность давлений Δp на концах трубы. Роль электрического сопротивления играет величина

$$Z = \frac{8\eta h}{\pi R^4}, \quad (13.55)$$

называемая *гидравлическим сопротивлением*.

Используя аналогию с последовательно и параллельно соединенными сопротивлениями в электричестве, можно определять гидравлическое сопротивление последовательно или параллельно соединенных трубок.

Замечание. Измерение расхода жидкости, протекающей через капилляр, при известной разности давлений лежит в основе одного из методов экспериментального определения коэффициента вязкости (*капиллярный метод*).

$$\text{Ответ: } \langle u \rangle = \frac{R^2 \Delta p}{8\eta h}, \quad J_V = \frac{\pi R^4}{8\eta} \frac{\Delta p}{h}.$$

Задача 13.2.11. Система кровообращения человека по своей структуре похожа на водопроводную систему: движение крови по сосудам происходит также за счет создания разности давлений Δp . В отличие от водопроводной системы, систему кровообращения в рамках грубой модели можно считать замкнутой (кровотечения бывают только из-за повреждений, а выход плазмы в межклеточное пространство незначителен). Кроме того, изменение скорости потока в водопроводной системе достигается путем изменения давления, а в системе кровообращения – благодаря изменениям сопротивления кровеносных сосудов. В системе кровообращения два замкнутых круга. В большом круге кровь под давлением около

100 мм.рт.ст. выходит из левого желудочка сердца, проходит через аорту, артерии, попадает в капилляры, где происходит переход кислорода в ткани, а углекислого газа – из тканей в кровь. Далее поток возвращается по венам к правому предсердию, где давление составляет приблизительно 5 мм рт.ст.

Средняя линейная скорость движения крови по аорте, радиус которой $R_A = 13$ мм, равна $\langle u_A \rangle = 20$ см/с, а средняя скорость потока крови в капиллярах, радиус которых $R_k = 5 \cdot 10^{-3}$ мм, составляет $\langle u_k \rangle = 0,3$ мм/с. Коэффициент вязкости крови в норме* $\eta = 5 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

Оцените объемный поток крови J_V , градиент давления в аорте $\Delta p/h$ и число капилляров N_k в системе, полагая, что капилляры подключены к системе обращения крови параллельно.

Решение

Поскольку средняя скорость движения по трубке составляет

$$\langle u \rangle = \frac{J_V}{\pi R^2}, \text{ то}$$

$$\begin{aligned} J_V &= \pi R_A^2 \langle u_A \rangle = \pi (13 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 20 \cdot 10^{-2} = \\ &= 1,06 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3 / \text{с} = 106 \text{ см}^3 / \text{с}. \end{aligned} \quad (13.56)$$

Из формулы (13.54) находим градиент давления:

$$\frac{\Delta p}{h} = \frac{8\eta J_V}{\pi R_A^4} = \frac{8\eta \langle u_A \rangle}{R_A^2} = \frac{8 \cdot 5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,2}{(13 \cdot 10^{-3})^2} \approx 47 \text{ Па/м}.$$

При параллельном соединении через каждый капилляр проходит поток J_V / N_k . Используя (13.56), получаем

$$\begin{aligned} N_k &= \frac{J_V}{\pi R_k^2 \langle u_k \rangle} = \left(\frac{R_A}{R_k} \right)^2 \frac{\langle u_A \rangle}{\langle u_k \rangle} \approx \left(\frac{13}{5 \cdot 10^{-3}} \right)^2 \frac{20}{0,03} \approx \\ &\approx 4,5 \cdot 10^9 = 4,5 \text{ млрд}. \end{aligned}$$

* При различных патологиях значения вязкости крови могут изменяться от $1,7 \cdot 10^{-3}$ до $22,9 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

Ответ: $J_V = \pi R_A^2 \langle u_A \rangle = 106 \text{ см}^3 / \text{с}$, $\frac{\Delta p}{h} = \frac{8\eta \langle u_A \rangle}{R_A^2} \approx 47 \text{ Па/м}$,

$$N_k = \left(\frac{R_A}{R_k} \right)^2 \frac{\langle u_A \rangle}{\langle u_k \rangle} \approx 4,5 \cdot 10^9.$$

Задача 13.2.12. Средний размер частичек пыли в воздухе изменяется от 0,2 мкм до 5 мкм. Полагая, что частицы пыли имеют плотность $\rho = 2,5 \text{ г/см}^3$, а их форма – сферическая с радиусом $R \approx 1 \text{ мкм}$, оцените время оседания пыли в комнате высотой 3 м. Считать, что воздух неподвижен. Броуновское движение пылинок в воздухе не учитывать. Коэффициент вязкости воздуха $\eta = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ Па} \cdot \text{с}$. Плотность воздуха $\rho_c = 1,3 \text{ кг/м}^3$.

Решение

На падающий в вязкой среде шарик (рис. 13.9) действуют сила тяжести mg , сила Архимеда $f_A = 4/3\pi R^3 \rho_c g$ и сила сопротивления, равная, по закону Стокса

$$f_{\text{тр}} = 6\pi R \eta u, \quad (13.57)$$

где u – скорость движения шарика.

Уравнение движения шарика:

$$m\ddot{x} = mg - f_A - f_{\text{тр}}.$$

Под действием силы тяжести скорость шарика растет и одновременно появляется возрастающая со скоростью сила трения (13.57). Через некоторое время ускорение шарика становится равным нулю ($\ddot{x} = 0$), а движение – равномерным:

$$0 = mg - f_A - f_{\text{тр}}$$

и уравнение движения принимает вид:

$$0 = 4/3\pi R^3 g(\rho - \rho_c) - 6\pi R \eta u.$$

Отсюда находим скорость u установившегося движения шарика:

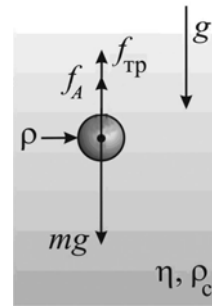


Рис.13.9. Падение шарика в вязкой среде.

$$u = \frac{2R^2 g(\rho - \rho_c)}{9\eta} \approx \frac{2 \cdot 10^{-12} \cdot 10(2,5 \cdot 10^3 - 1,3)}{9 \cdot 1,7 \cdot 10^{-5}} \approx 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ м/с}.$$

Оценим время падения шарика с высоты $H = 3\text{ м}$:

$$\tau = \frac{H}{u_y} = \frac{9H\eta}{2R^2 g(\rho - \rho_c)} \approx 9 \cdot 10^3 \text{ с} \approx 2,5 \text{ час}.$$

Для пылинок, имеющих диаметр $0,2 \text{ мкм}$, $u \approx 3,3 \cdot 10^{-6} \text{ м/с}$, а $\tau \approx 250 \text{ час} \approx 10,5 \text{ суток}$.

Замечание. Экспериментальный метод определения коэффициента вязкости по измерению времени, в течение которого при установившемся движении и ламинарном обтекании тело проходит определенное расстояние, называется *методом Стокса*.

Ответ: $\tau = \frac{9H\eta}{2R^2 g(\rho - \rho_c)} \approx 9 \cdot 10^3 \text{ с} \approx 2,5 \text{ час}.$

Задача 13.2.13. Два сосуда одинакового объема V соединены длинной трубкой с краном (рис. 13.10). Длина трубки h , площадь поперечного сечения мала и равна Σ . В первом сосуде находится смесь газов a и b с концентрациями n'_{a0} и n'_{b0} , соответственно. Во втором сосуде только газ b . Давления и температуры в обоих сосудах одинаковы. Коэффициенты взаимной диффузии газов одинаковы и равны D . Определить изменение со временем концентрации газа a в первом сосуде $n'_a(t)$ после открытия крана и время установления концентрации молекул в обоих сосудах (время релаксации) τ .

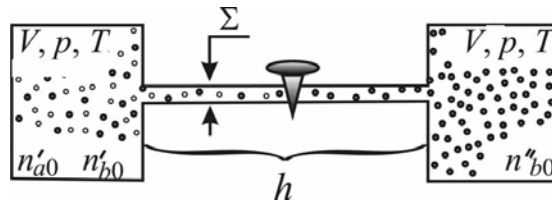


Рис. 13.10. Два сосуда одинакового объема соединены трубкой (длиной h и сечением Σ). Один сосуд заполнен разными газами a и b , второй – газом b .

Решение

После открытия крана давление остается неизменным и происходит процесс взаимной диффузии газов. Благодаря тому, что трубка, соединяющая сосуды, имеет большую длину и малое сечение, нестационарный процесс взаимной диффузии газов можно считать равновесным.

Поток молекул газа a из первого сосуда во второй описывается уравнением диффузии:

$$J_a = -D \cdot \text{grad } n_a \cdot \Sigma. \quad (13.58)$$

Поток J_a равен взятой с обратным знаком скорости изменения числа молекул dN'_a / dt в первом сосуда:

$$J_a = -\frac{\partial N'_a}{\partial t} = -V \frac{\partial n'_a}{\partial t}. \quad (13.59)$$

Будем обозначать концентрации газов во втором сосуда двумя штрихами. Градиент концентрации молекул a , в первом приближении, можно считать постоянным и равным

$$\text{grad } n_a = \frac{n''_a - n'_a}{h} = \frac{[n'_{a0} - n'_a] - n'_a}{h} = \frac{2}{h} \left(\frac{1}{2} n'_{a0} - n'_a \right). \quad (13.60)$$

С учетом (13.58) и (13.60) уравнение (13.59) принимает вид:

$$\frac{\partial n'_a}{\partial t} = -\frac{2D\Sigma}{Vh} \left(n'_a - \frac{1}{2} n'_{a0} \right). \quad (13.61)$$

Решая уравнение (13.61) вводя переменную $\xi = n'_a - n'_{a0}/2$, получаем:

$$\ln \frac{\xi(t)}{\xi(0)} = -\frac{t}{\tau},$$

где

$$\tau = \frac{Vh}{2D\Sigma}. \quad (13.62)$$

Окончательно получаем:

$$\xi(t) = \xi(0)e^{-t/\tau},$$

или

$$n'_a = \frac{1}{2} n'_{a0} \left[1 + e^{-t/\tau} \right].$$

На рис. 13.11 представлена зависимость концентрации газа a в первом сосуде от времени.

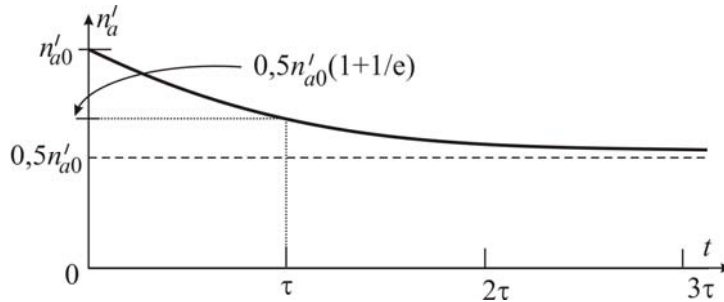


Рис.13.11. Зависимость концентрации газа a в первом сосуде от времени.

Переменная $\xi(t) = n'_a - n'_{a0}/2$ характеризует отклонение концентрации молекул газа a от равновесного состояния, при котором концентрация молекул a устанавливается одинаковой в обоих сосудах и равной $\frac{n'_{a0}}{2}$. Таким образом, $\tau = \frac{Vh}{2D\Sigma}$ – время релаксации

для данного процесса диффузии. Поскольку коэффициент диффузии прямо пропорционален средней скорости теплового движения и средней длине свободного пробега, то время релаксации возрастает с ростом давления и уменьшается с ростом температуры. Кроме того, время релаксации зависит от геометрических размеров системы и растет с увеличением объемов сосудов V , длины трубки h и при уменьшении площади Σ сечения трубки.

Ответ: $n'_a = \frac{1}{2} n'_{a0} \left[1 + e^{-t/\tau} \right], \quad \tau = \frac{Vh}{2D\Sigma}.$

Задача 13.2.14. Все пространство заполнено однородным веществом, имеющим плотность ρ , удельную теплоемкость \bar{C}_V и коэффициент теплопроводности λ (рис. 13.12). В направлении оси x температура вещества уменьшается, благодаря чему возникает поток теплоты в этом направлении. Получите уравнение, определяющее скорость изменения температуры в точке среды с координатой x .

Решение

Рассмотрим небольшой объем вблизи точки с координатой x в виде цилиндра, имеющего длину Δ и площадь сечения Σ . В выделенный объем входит поток теплоты

$$J_+ = \frac{\delta Q_+}{dt} = -\Sigma \cdot \lambda \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x-\Delta/2},$$

а выходит поток

$$J_- = \frac{\delta Q_-}{dt} = -\Sigma \cdot \lambda \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x+\Delta/2}.$$

За время dt выделенный объем вещества получает теплоту

$$\begin{aligned} \delta Q_+ - \delta Q_- &= (J_+ - J_-) dt = \\ &= \Sigma \lambda \left[\frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x+\Delta/2} - \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x-\Delta/2} \right] dt = \Sigma \lambda \left[\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \Delta \right] dt, \end{aligned}$$

которая идет на нагревание вещества. В соответствии с определением теплоемкости $\bar{C}_V = \frac{\delta Q}{m dT}$, изменение температуры dT за время dt составляет

$$dT = \frac{\delta Q_+ - \delta Q_-}{\bar{C}_V \rho (\Sigma \cdot \Delta)} = \frac{\Sigma \lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right) \Delta dt}{\bar{C}_V \rho (\Sigma \cdot \Delta)} = \frac{\lambda}{\bar{C}_V \rho} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} dt.$$

Отсюда для скорости изменения температуры получаем:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\bar{C}_V \rho} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}. \quad (13.63)$$

Уравнение (13.63) описывает *нестационарную теплопроводность*. Коэффициент

$$\lambda_T = \frac{\lambda}{\bar{C}_V \rho} \quad (13.64)$$

в уравнении (13.63) называется *коэффициентом температуропроводности*. Он характеризует теплоинерционные свойства вещества.

Ответ: $\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\bar{C}_V \rho} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}.$

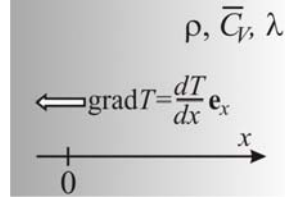
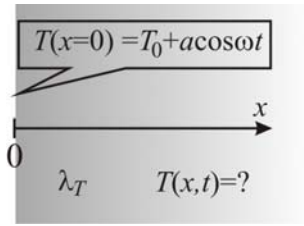


Рис.13.12. Температура вещества, занимающего безграничное пространство, уменьшается вдоль оси x .

Задача 13.2.18. Температура на плоской поверхности $x = 0$ однородного вещества, занимающего полупространство $x \geq 0$ (рис. 13.13), меняется со временем по закону



$$T(x=0) = T_0 + a \cos \omega t.$$

Найти распределение температуры $T(x, t)$ в правом полупространстве, считая, что коэффициент температуропроводности $\lambda_T = \text{const}$.

Решение

Рис. 13.13. Однородное вещество занимает полупространство $x > 0$. На плоской поверхности $x=0$ температура изменяется по закону $T(0) = T_0 + a \cos \omega t$.

Будем считать, что изменения температуры начались достаточно давно и влиянием начальных условий можно пренебречь, как в задаче об установившихся вынужденных колебаниях.

Решение уравнения температуропроводности (13.63)

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_T \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (13.65)$$

(с учетом возможного затухания) удобно искать в комплексной форме:

$$\tilde{T} = A e^{\alpha x + \beta t} + B, \quad (13.66)$$

где α и β – комплексные числа. При этом $T = \text{Re } \tilde{T}$.

Граничное условие при $x = 0$ теперь запишется в виде

$$T_0 + a e^{i\omega t} = A e^{\beta t} + B. \quad (13.67)$$

Из (13.67) имеем:

$$B = T_0, \quad A = a \quad \text{и} \quad \beta = i\omega. \quad (13.68)$$

Подставляя (13.66) в (13.65) с учетом (13.68), получаем

$$\alpha^2 = \beta / \lambda_T. \quad (13.69)$$

Из (13.69) следует:

$$\alpha = \pm \sqrt{\beta / \lambda_T} = \pm \sqrt{i\omega / \lambda_T} \cdot \sqrt{i} = \pm \sqrt{\omega / \lambda_T} \cdot \frac{1+i}{\sqrt{2}}.$$

Поскольку с ростом координаты x температура не может возрастать (иначе возник бы противоток теплоты), то физическим условиям задачи соответствует лишь

$$\alpha = -\sqrt{\frac{\omega}{2\lambda_T}} \cdot (1+i).$$

Окончательно распределение температуры принимает вид

$$\begin{aligned} T(x,t) = \operatorname{Re} \tilde{T} &= T_0 + a \operatorname{Re} \exp \left(-\sqrt{\frac{\omega}{2\lambda_T}} (1+i)x + i\omega t \right) = \\ &= T_0 + \underbrace{ae^{-x\sqrt{\omega/(2\lambda_T)}}}_{\text{амплитуда}} \cos \left(\underbrace{\omega t - x\sqrt{\omega/(2\lambda_T)}}_{\text{фаза}} \right). \end{aligned} \quad (13.70)$$

Распределение (13.70) имеет две характерные особенности:

1) амплитуда возмущения температуры убывает с расстоянием от поверхности раздела по экспоненте;

2) фаза колебаний с глубиной все более отстает от фазы колебаний на поверхности.

Глубина проникновения δ_T температурных колебаний на поверхности – это расстояние x , при котором амплитуда колебаний убывает в e раз:

$$\delta_T = \sqrt{2\lambda_T / \omega}.$$

Глубина проникновения возрастает с увеличением коэффициента температуропроводности вещества и уменьшается с ростом частоты температурных колебаний на поверхности.

На рис. 13.14. представлены зависимости температуры вдоль оси x от $\frac{x}{\delta_T}$ для разных промежутков времени, отличающихся на $\Delta t = \pi/(4\omega)$. При расчетах полагалось $T_0 = a = 20^\circ\text{C}$.

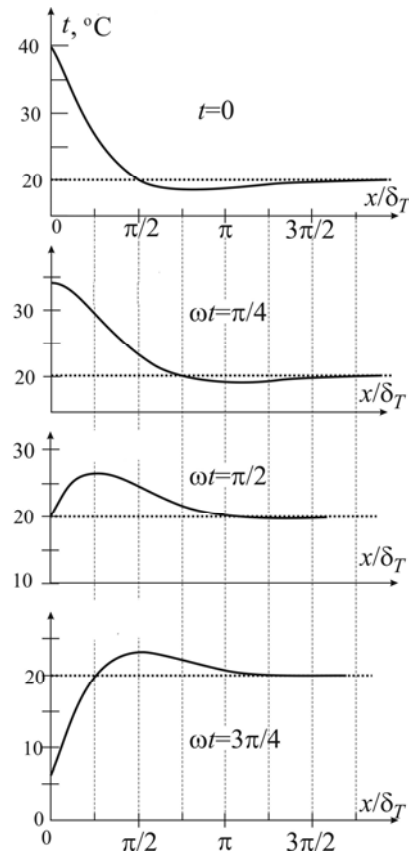


Рис. 13.14. Зависимости температуры вдоль оси x от x/δ_T для разных промежутков времени, отличающихся на $\Delta t = \pi/(4\omega)$. $T_0 = a = 20^\circ\text{C}$.

Ответ: $T(x, t) = T_0 + ae^{-x\sqrt{\omega/(2\lambda_T)}} \cos\left(\omega t - x\sqrt{\omega/(2\lambda_T)}\right).$

13.3. Задачи для самостоятельного решения

Задача 13.3.1. Пусть в идеальном газе в момент времени $t=0$ некоторую выделенную площадку одновременно пересекают N молекул, движущихся перпендикулярно площадке (вдоль оси x). Средняя длина свободного пробега молекул равна λ .

1) Сколько столкновений ν_1 испытает в среднем одна молекула на пути dx ?

2) Сколько молекул $dN_{\text{ст}}$ испытает столкновения на пути dx ?

3) На сколько dN изменится число молекул N , не испытавших столкновений на пути dx ?

4) Получите выражение для числа молекул, свободный пробег которых заключен в интервале $(x, x+dx)$.

5) Решив полученное в п.3 задачи уравнение, выведите формулу Клаузиуса

$$N = N_0 e^{-x/\lambda},$$

определяющую число молекул N , не испытывающих столкновений на пути x . Число молекул, не испытавших столкновений в точке $x = 0$, равно N_0 .

Ответ: 1) $\nu_1 = dx/\lambda$, 2) $dN_{\text{ст}} = N \cdot dx/\lambda$, 3) $dN = -N \cdot dx/\lambda$,

4) $dN = \frac{N_0}{\lambda} e^{-x/\lambda} dx$.

Задача 13.3.2. Какая часть молекул идеального газа, имеющего среднюю длину свободного пробега λ , пролетает без столкновения

1) расстояние, равное длине свободного пробега и

2) расстояние, лежащее в интервале $(\lambda, 2\lambda)$?

Ответ: 1) $1/e = 0,37$, 2) $(e-1)/e^2 = 0,23$.

Задача 13.3.3. Найдите отношение средней длины свободного пробега молекул азота l к среднему расстоянию между молекулами $n^{-1/3}$, где n - концентрация молекул при нормальных условиях. Используйте формулу Сезерленда.

Ответ: $\frac{l}{n^{-1/3}} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2} \left[\frac{k_B T}{p} \right]^{2/3} \approx 17$, где d – диаметр молекул

азота.

Задача 13.3.4. Стационарная теплопроводность осуществляется перпендикулярно однородной плоской стенке, имеющей площадь Σ , толщину $h \ll \sqrt{\Sigma}$ и коэффициент теплопроводности λ (рис. 13.15). Температуры стенок поддерживаются равными T_1 и T_2 , причем $T_1 > T_2$. Определить тепловую проводимость плоской стенки и полный поток теплоты.

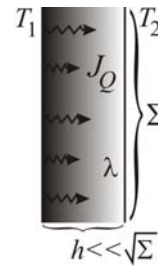


Рис. 13.15. Схематическое представление стационарной теплопроводности в плоской стенке.

Ответ: Плотность потока тепла $j_Q = (\lambda/h)(T_1 - T_2)$, тепловая проводимость единицы поверхности стенки равна λ/h , а термическое сопротивление единицы поверхности стенки – $R_T = h/\lambda$. Полный поток тепла $J_Q = j_Q \Sigma = (\lambda/h)(T_1 - T_2) \Sigma$.

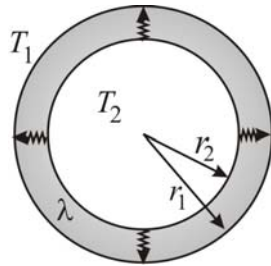


Рис. 13.16. Схематическое представление реактора сферической формы.

Задача 13.3.5. Реактор сферической формы имеет наружный радиус $r_1 = 0,56$ м и внутренний $r_2 = 0,5$ м (рис. 13.16). Коэффициент теплопроводности стенки $\lambda = 1,2$ Вт/(м·К). Температура снаружи реактора $T_1 = 348$ К, внутри $T_2 = 503$ К. Определить распределение температуры вдоль радиуса реактора $T(r)$, его термическое сопротивление j_Q и удельную тепловую нагрузку (плотность потока тепла, т.е. поток тепла через единицу площади поверхности), приходящуюся на внутреннюю и наружную поверхности реактора.

Ответ: $T(r) = T_1 + \frac{(T_2 - T_1)}{(1/r_2 - 1/r_1)} (1/r - 1/r_1);$

$$J_Q = \frac{4\pi\lambda(T_2 - T_1)}{(1/r_2 - 1/r_1)};$$

термическое сопротивление

$$R_T = \frac{1}{4\pi\lambda} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right) \approx 0,018 \text{ К/Вт};$$

тепловая нагрузка на внутреннюю стенку

$$\frac{J_Q}{4\pi r_2^2} = \frac{\lambda(T_2 - T_1)}{r_2(1 - r_2/r_1)} \approx 3520 \text{ Вт/м}^2;$$

тепловая нагрузка на внешнюю стенку

$$\frac{J_Q}{4\pi r_1^2} = \frac{\lambda(T_2 - T_1)}{r_1(r_1/r_2 - 1)} \approx 2730 \text{ Вт/м}^2.$$

Задача 13.3.6. Вязкая жидкость течет по системе из трех последовательно соединенных коаксиальных цилиндрических трубок (рис.13.17, верхняя часть). Длины всех трубок одинаковы и равны h , а радиусы относятся, как $R_1 : R_2 : R_3 = 6 : 2 : 1$. Изобразите графически зависимость давления в жидкости вдоль оси трубок. Поток жидкости считать ламинарным.

Ответ: см. рис.13.17 (нижняя часть).

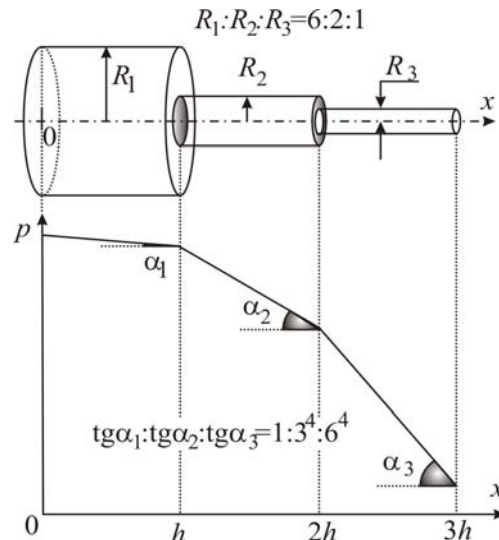


Рис.13.17. Зависимость давления жидкости вдоль оси трубок системе трех последовательно соединенных коаксиальных цилиндрических трубок.

Литература

1. *Матвеев А.Н.* Молекулярная физика. М: Изд-во Высшая школа, 1981, §§51, 52.
2. *Кикоин А.К., Кикоин И.К.* Молекулярная физика. 3-е изд. СПб: Изд-во Лань, 2007, гл. III.
3. *Сивухин Д.В.* Общий курс физики. Т. II. Термодинамика и молекулярная физика. М: Изд-во Наука. 1990, гл. VII.
4. *Миронова Г.А., Михеева Л.Ф., Попов В.В.* Разработка семинаров по молекулярной физике. М: Изд-во Московского университета, 1988, с.123-132.
5. *Миронова Г.А., Брандт Н.Н., Салецкий А.М.* Молекулярная физика и термодинамика в вопросах и задачах. М: Изд-во физического факультета МГУ, 2010, гл.14.
6. *Касандрова О.Н., Матвеев А.Н., Попов В.В.* Пособие по решению задач молекулярной физики. М: Изд-во Московского университета, 1974, раздел V.
7. *Иродов И.Е.* Задачи по общей физике. 9-е изд. СПб: Изд-во Лань, 2005, 2.7.

Учебное пособие

*Миронова Галина Александровна
Брандт Николай Николаевич
Салецкий Александр Михайлович*

**МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА И ТЕРМОДИНАМИКА.
МЕТОДИКА РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ**

Оформление переплета: *Е.В. Брылина*

Подписано в печать 28.06.2011 г.
Формат 60х90/16. Объем 23,5 п.л. Тираж 500 экз.
Заказ №

Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова
119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр.2

Отпечатано в ООО «Новые информационные технологии и системы Вектор-ТиС»
603022, г. Н.Новгород, Окский съезд, 2