

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Московский энергетический институт
(технический университет)
Волжский филиал

Кафедра Механики и материаловедения

М. Г. Жихарева

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА И ТЕРМОДИНАМИКА

Методические указания к решению задач

ББК 22.36 +22.317

Рецензент:

В.Г. Кульков, канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры МиМ ВФ МЭИ (ТУ)

Жихарева М.Г.

Молекулярная физика и термодинамика. Методические указания к решению задач. – Волжский: ВФ МЭИ (ТУ), 2002. – 32 с.

Содержат указания к решению задач по темам “Молекулярная физика” и “Термодинамика” с примерами решенных задач.

Печатается по решению учебно-методического совета ВФ МЭИ (ТУ)

ББК 22.36 +22.317

© Жихарева М.Г., 2002
© ВФ МЭИ (ТУ), 2002

§ 1. ЗАКОНЫ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Основные формулы

Уравнение состояния идеального газа (уравнение Клапейрона – Менделеева)

$$pV = \frac{m}{\mu} RT, \quad (1.1)$$

где p – давление газа;

V – его объем;

T – абсолютная температура;

m – масса;

μ – молярная масса;

$R = 8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ – молярная (универсальная) газовая постоянная.

Закон Дальтона: давление смеси газов равно сумме их парциальных давлений p_i ,

т.е.
$$P = \Sigma p_i. \quad (1.2)$$

Барометрическая формула, выражающая убывание давления газа с высотой h над поверхностью Земли:

$$P_h = P_0 e^{-\mu g h / RT}, \quad (1.3)$$

где P_0 – давление на высоте $h = 0$;

T – абсолютная температура газа;

g – ускорение силы тяжести.

Методические указания

1. Уравнение состояния идеального газа (1.1) применяют к газам, взятым при условиях, не слишком сильно отличающимся от нормальных ($t_0 = 0^\circ\text{C}$, $P_0 = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Па}$), а также к разреженным газам. Для сильно сжатых (уплотненных) газов, находящихся при очень больших давлениях (свыше 10^7 Па) или при слишком низких температурах, уравнение (1.1) неприменимо.

2. Уравнение состояния (1.1) связывает между собой пять физических величин, характеризующих состояние газа, – p , V , T , m , μ , – и позволяет по заданным четырем найти пятую величину. Напомним, что отношение $\nu = m / \mu$ представляет собой число молей газа, $\rho = m / V$ есть плотность газа, $\nu = V / m$ – удельный объем газа.

3. В условии некоторых задач даются показания технических манометров. Они устроены так, что измеряют не полное давление газа в баллоне, а лишь давление, избыточное над атмосферным $p_{\text{атм}}$. Поэтому полное давление газа в баллоне равно показанию манометра, увеличенному на $p_{\text{атм}}$.

4. Приведем соотношения между некоторыми внесистемными единицами давления, встречающимися в литературе:

1 атм (физическая атмосфера) = 760 мм рт. ст. = $1,01 \cdot 10^5 \text{ Па}$;

1 ат (техническая атмосфера) = $1 \text{ кгс}/\text{см}^2 = 9,8 \cdot 10^4 \text{ Па}$. При решении задач небольшим различием между 1 атм и 1 ат часто пренебрегают.

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ

1. Какое количество кислорода выпустили из баллона емкостью $V = 10,0$ л, если при этом показания манометра на баллоне изменились от $14,0$ до $7,0$ ат, а температура понизилась от $t_1 = 27^\circ$ до $t_2 = 7^\circ \text{C}$?

Решение. Масса выпущенного из баллона газа Δm равна разности между начальной массой m_1 кислорода в баллоне и его конечной массой m_2 :

$$\Delta m = m_1 - m_2. \quad (1)$$

Так как условия, при которых кислород находится в баллоне, не слишком сильно отличаются от нормальных, газ можно считать идеальным. Поэтому, воспользовавшись уравнением состояния идеального газа (1.1), запишем его для начального и конечного состояний газа в баллоне:

$$p_1 V = \frac{m_1}{\mu} R T_1, \quad (2)$$

$$p_2 V = \frac{m_2}{\mu} R T_2. \quad (3)$$

Из уравнений (1), (2), (3) получим

$$\Delta m = \frac{\mu V}{R} \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right). \quad (4)$$

Чтобы найти давления газа в баллоне p_1 и p_2 , прибавим к показаниям манометра величину атмосферного давления, равную $1,0$ ат.

Выразим в единицах СИ числовые значения величин, входящих в формулу (4):
 $p_1 = 15,9,8 \cdot 10^4$ Па, $p_2 = 7,0,9,8 \cdot 10^4$ Па, $T_1 = 300$ К, $T_2 = 280$ К, $V = 1,00 \cdot 10^{-2}$ м³,
 $\mu = 0,032$ кг/моль, $R = 8,3$ Дж/(моль·К). Подставив эти значения в (4) и выполнив вычисление, найдем

$$\Delta m = 9,5 \cdot 10^{-2} \text{ кг} = 95 \text{ г}.$$

2. Найти молярную массу воздуха, считая, что он состоит по массе из одной части кислорода и трех частей азота ($m_1 : m_2 = 1 : 3$).

Решение. Прежде всего, уточним понятие молярной массы смеси газов. Свойствами идеального газа могут обладать не только химически однородные газы, но и газовые смеси. Чтобы применить уравнение состояния для газовой смеси, ей необходимо приписать некоторую, хотя и лишнюю химического смысла, относительную молекулярную массу. Ее называют кажущейся относительной молекулярной массой. Масса смеси в граммах, численно равная ей, представляет собой молярную массу $\mu_{см}$ смеси. Таким образом, величину $\mu_{см}$ выбирают такой, чтобы она удовлетворяла уравнению газового состояния, записанному для смеси:

$$pV = \frac{m}{\mu_{см}} RT. \quad (1)$$

Чтобы решить данную задачу, рассмотрим каждую из газовых компонент, заключенных в объеме смеси, и запишем для нее уравнение состояния

$$p_1V = \frac{m_1}{\mu_1} RT, \quad (2)$$

$$p_2V = \frac{m_2}{\mu_2} RT. \quad (3)$$

Здесь p_1 и p_2 – парциальные давления каждой компоненты. Для смеси справедлив закон Дальтона (1.2):

$$P = P_1 + P_2. \quad (4)$$

Складывая почленно равенства (2) и (3), получим с учетом (4):

$$pV = \left(\frac{m_1}{\mu_1} + \frac{m_2}{\mu_2} \right) RT. \quad (5)$$

Сравнивая (1) и (5) и учитывая, что масса смеси $m = m_1 + m_2$, найдем

$$\frac{m_1 + m_2}{\mu_{см}} = \frac{m_1}{\mu_1} + \frac{m_2}{\mu_2}, \quad (6)$$

откуда

$$\mu_{см} = \frac{\mu_1 \mu_2 (m_1 + m_2)}{\mu_1 m_2 + \mu_2 m_1}.$$

Подставив числовые значения величин в единицах СИ: $\mu_1 = 0,032$ кг/моль, $\mu_2 = 0,028$ кг/моль и учитывая соотношение $m_2 = 3m_1$, получим

$$\mu_{см} = \frac{\mu_1 \mu_2 (m_1 + 3m_1)}{\mu_1 3m_1 + \mu_2 m_1} = \frac{4\mu_1 \mu_2}{3\mu_1 + \mu_2} = 0,029 \text{ кг/моль.}$$

Замечание. Из формулы (6) следует, что число молей смеси равно сумме чисел молей отдельных компонент этой смеси. Иногда соотношение (6) считают как очевидное соотношение, не требующее доказательства. На самом деле уравнение (6), как это следует из приведенного решения задачи, является следствием закона Дальтона. Не применив этого закона, нельзя решить задачу.

3. Сколько времени надо откачивать газ из колбы объемом $V_0 = 1,5 \cdot 10^3$ см³ ротационным масляным насосом, чтобы давление понизилось от атмосферного $p_0 = 760$ мм рт. ст. до $p = 0,10$ мм рт. ст.? Быстроту действия насоса для указанного интервала давлений считать постоянной и равной $K = 180$ см³/с. Изменением температуры газа в колбе во время откачки пренебречь.

Решение. Быстрота действия насоса K измеряется объемом газа, который каждую секунду переходит из откачиваемого сосуда в камеру насоса, а затем в атмосферу. Если за время dt из сосуда вышел объем газа dV , то

$$K = dV/dt. \quad (1)$$

Согласно условию, откачка протекает изотермически и подчиняется, следовательно, закону Бойля – Мариотта. Чтобы воспользоваться этим законом, справедливым для постоянной массы газа, проследим за процессом откачки в течение элементарного промежутка времени dt . За это время газ, который вначале (в произвольный момент времени) занимал объем сосуда V_0 при давлении p , частично перейдет в камеру насоса. Этот процесс можно рассматривать как прирост объема одной и той же массы газа на величину dV . При этом изменится и давление газа на величину dp . Считая величину dp отрицательной, на основании закона Бойля – Мариотта, запишем

$$pV_0 = (p + dp)(V_0 + dV).$$

Раскрыв скобки, приведя подобные члены и отбросив величину $dpdV$ как бесконечно малую второго порядка, получим

$$pdV + V_0 dp = 0. \quad (2)$$

Разделив обе части (2) на приращение времени dt и учитывая соотношение (1), имеем

$$pK + V_0 \frac{dp}{dt} = 0.$$

Данное дифференциальное уравнение выражает зависимость давления p воздуха в колбе от времени t . Разделив переменные в этом уравнении и учитывая, что при изменении времени от нуля до t давление изменяется от p_0 до p , запишем:

$$\frac{K}{V_0} dt = -\frac{dp}{p}; \quad \frac{K}{V_0} \int_0^t dt = -\int_{p_0}^p \frac{dp}{p}.$$

Интегрируя, получим:

$$\frac{K}{V_0} t = \ln \frac{p_0}{p}; \quad t = \frac{V_0}{K} \ln \frac{p_0}{p}.$$

Поскольку величины p_0 и p даны в одинаковых единицах, их числовые значения можно сразу подставить в формулу. Это же относится и к величинам V_0 и K , отношение которых имеет размерность времени. Выполнив вычисления, найдем: $t = 74$ с.

§ 2. КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Основные формулы

Средняя квадратичная скорость определяется соотношением.

$$v_{\text{кв}} = \sqrt{\frac{v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_N^2}{N}}, \quad (2.1)$$

где v_i ($i = 1, 2, \dots, N$) – скорость i -й частицы;

N – число частиц.

Основное уравнение кинетической теории газов: давление газа численно равно двум третям средней кинетической энергии поступательного движения всех молекул в единице объема, т.е.

$$p = (2/3) n \langle \omega \rangle, \quad (2.2)$$

где n – число молекул в единице объема (концентрация молекул);

$\langle \omega \rangle = \langle mv^2 / 2 \rangle$ – средняя кинетическая энергия поступательного движения одной молекулы. Для однородного по составу частиц газа

$$\langle \omega \rangle = \frac{mv_{\text{кв}}^2}{2}.$$

Зависимость средней кинетической энергии поступательного движения молекул от температуры

$$\omega = (3/2) kT, \quad (2.3)$$

где k – постоянная Больцмана, равная

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8,3}{6,02 \cdot 10^{23}} \text{ Дж} / \text{К} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} / \text{К};$$

здесь N_A – постоянная Авогадро (число молекул, содержащихся в одном моле вещества).

Зависимость давления газа от концентрации n молекул и температуры T

$$p = nkT. \quad (2.4)$$

Числом степеней свободы i называется число независимых величин, с помощью которых может быть задано положение тела или частицы. Для молекул одноатомного газа $i = 3$, двухатомного газа $i = 5$, трех- и более атомных газов $i = 6$.

Средняя кинетическая энергия (поступательного и вращательного движения) молекулы

$$\langle \omega_i \rangle = \frac{i}{2} kT. \quad (2.5)$$

Закон распределения молекул по скоростям (закон Максвелла): число молекул ΔN , относительные скорости которых лежат в интервале от u до $u + \Delta u$, равно

$$\Delta N = Nf(u) \Delta u. \quad (2.6)$$

Здесь N – полное число молекул газа; $f(u) = \left(\frac{4}{\sqrt{\pi}}\right) \cdot e^{-u^2} \cdot u^2$ – функция распределения Максвелла; $u = v/v_0$, где v – данная скорость, v_0 – наиболее вероятная скорость.

Скорости газовых молекул вычисляются по формулам:

$$v_0 = \sqrt{2RT/\mu} \text{ – наиболее вероятная;} \quad (2.7)$$

$$v_{\text{кв}} = \sqrt{3RT/\mu} \text{ – средняя квадратичная;} \quad (2.8)$$

$$\langle v \rangle = \sqrt{8RT/\pi\mu} \text{ – средняя арифметическая.} \quad (2.9)$$

Среднее число столкновений, испытываемых одной молекулой за секунду,

$$\langle z \rangle = \sqrt{2}\pi\sigma^2 n \langle v \rangle, \quad (2.10)$$

где σ – эффективный диаметр молекулы;
 n – концентрация молекул.

Методические указания

1. В кинетической теории, рассматривающей газ как совокупность огромного числа хаотически движущихся молекул и являющейся поэтому статистической теорией, употребляются различные типы средних скоростей молекул: средняя квадратичная $v_{\text{кв}}$, средняя арифметическая $\langle v \rangle$ и наиболее вероятная v_0 . Эти три скорости связаны между собой зависимостью, определяемой формулами (2.7)-(2.9); для одного и того же газа при одной и той же температуре имеем $v_0 : \langle v \rangle : v_{\text{кв}} = 1,41 : 1,60 : 1,73$.

Средней квадратичной скоростью $v_{\text{кв}}$ пользуются в тех случаях, когда необходимо рассчитать какую-либо физическую величину, пропорциональную квадрату скорости, например, кинетическую энергию поступательного движения молекул газа, давление газа.

Средняя арифметическая скорость $\langle v \rangle$ позволяет определять средние значения таких физических величин, характеризующих свойства газа, в формулу которых скорость входит в первой степени, например, среднее число столкновений молекулы в единицу времени, среднее время свободного пробега, средний импульс молекул.

Наиболее вероятной скоростью v_0 пользуются в задачах, связанных с применением закона распределения молекул по скоростям (2.6). Этой скорости соответствует максимум функции распределения

$$f(u) \left(4/\sqrt{\pi}\right) e^{-u^2} u^2.$$

2. Закон распределения молекул по скоростям, записанный в формуле (2.6), справедлив лишь для малых интервалов скоростей Δu , когда выполняется неравенство $\Delta u < u$, или, поскольку $u = v/v_0$ и $\Delta u = \Delta v/v_0$, равносильно неравенство $\Delta v = v$. Если же в задаче идет речь о больших интервалах скоростей, не удовлетворяющих указанным неравенствам, закон распределения скоростей необходимо писать в дифференциальной форме, заменяя величины ΔN и Δu дифференциалами dN и du . Интегрируя правую часть уравнения в пределах от u_1 до u_2 , вычисляют полное число молекул ΔN , скорости которых лежат в интервале $\Delta u = u_2 - u_1$

3. Основное уравнение кинетической теории газов (2.2), а также закон Максвелла о распределении молекул по скоростям (2.6) справедливы лишь для *идеального* газа, ибо при их выводе не учитывается взаимодействие молекул на расстоянии; соударения молекул уподобляются удару упругих шаров. Поэтому уравнения (2.2) и (2.6) и связанные с ними уравнения (2.4), (2.7)-(2.10) применяются только для не слишком сильно сжатых газов и паров.

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ

1. Пробирка массой M содержит моль идеального газа массой m при температуре T . Пробирку открывают, вынимая из неё пробку пренебрежимо малой массы. Оцените скорость пробирки после того, как весь газ выйдет наружу. Считать, что дело происходит в вакууме.

Решение. Направим ось x вдоль оси пробирки. Половина общего числа молекул газа имеют проекцию скорости $v_x > 0$. Эти молекулы уйдут из пробирки, не передав ей никакого импульса. Другая половина молекул передаст задней стенке пробирки свой двойной импульс, а затем покинет пробирку. Следовательно, пробирка получит импульс (в проекции на ось x)

$$MV = 2m_0 \overline{|v_x|} N_A / 2,$$

где V – проекция скорости пробирки;

m_0 – масса молекулы газа;

$\overline{|v_x|}$ – среднее значение модуля проекции скорости молекулы газа.

Учитывая, что средний квадрат проекции скорости равен $1/3$ среднего квадрата самой скорости, и что $\overline{v^2} = \frac{3kT}{m_0}$, получим, считая

$$\overline{|v_x|} \approx \sqrt{\overline{v_x^2}}, \quad MV = m_0 N_a \sqrt{\frac{kT}{m_0}}.$$

Отсюда

$$V = \frac{1}{M} \sqrt{m_0 N_a^2 kT} = \frac{1}{M} \sqrt{mRT},$$

где R – универсальная газовая постоянная.

2. Плотность смеси азота и водорода при температуре $t = 47^\circ\text{C}$ и давлении $p = 2,00 \text{ ат}$ равна $\rho = 0,30 \text{ г/л}$. Найти концентрации молекул азота (n_1) и водорода (n_2) в смеси.

Решение. Концентрацию однородного по составу газа, очевидно, можно найти из формулы (2.4). Но в условии дана смесь двух газов, молекулы которых различаются по массе. Выясним, можно ли в этом случае применять формулу (2.4).

Соотношение (2.4) можно рассматривать как следствие основного уравнения кинетической теории газов (2.2). Однако из вывода (2.2) вытекает, что оно справедливо для совокупности любых частиц, в том числе различных по массе. Следовательно, и формулу (2.4) можно применять для смеси газов. В этом случае n – полное число частиц в единице объема. Таким образом, из (2.4) имеем

$$n = p/kT. \quad (1)$$

Для определения концентраций азота и водорода кроме очевидного соотношения

$$n_1 + n_2 = n = p/kT \quad (2)$$

необходимо иметь еще одно уравнение, связывающее величины n_1 и n_2 . В связи с этим учтем следующее. Используя данные задачи, можно найти молярную массу $\mu_{см}$ смеси рассматриваемых газов. Действительно, из уравнения газового состояния вытекает, что

$$\mu_{см} = \frac{mRT}{Vp} = \rho \frac{RT}{p}. \quad (3)$$

С другой стороны, можно выразить $\mu_{см}$ через молярные массы азота (μ_1) и водорода (μ_2), а также их концентрации n_1 и n_2 . Для этого воспользуемся ответом к задаче 2 из предыдущего параграфа, выражающим величину $\mu_{см}$ через μ_1 , μ_2 и массы m_1 и m_2 компонентов смеси. Заметим также, что между массой m газа и его концентрацией n существует зависимость

$$m = nVm' = nV\mu / N_A, \quad (4)$$

где V – объем газа;

μ – его молярная масса;

m' – масса одной молекулы.

Подставив значения m_1 и m_2 по (4) в формулу, выведенную в задаче 2 из §1 для молярной массы смеси, и произведя сокращения, найдем

$$\mu_{см} = (n_1\mu_1 + n_2\mu_2)/(n_1 + n_2). \quad (5)$$

Приравнивая правые части соотношений (3) и (5), получим

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

Решив систему (2) и (6), найдем неизвестные n_1 и n_2 :

$$n_1 = \frac{\rho RT - p\mu_2}{kT(\mu_1 - \mu_2)}; \quad n_2 = \frac{\rho RT - p\mu_1}{kT(\mu_2 - \mu_1)}.$$

Выразим входящие в формулу величины в единицах СИ: $p = 2,00 \cdot 9,8 \cdot 10^4$ Па, $T = 320$ К, $\rho = 0,30$ кг/м³, $\mu_1 = 0,028$ кг/моль, $\mu_2 = 0,0020$ кг/моль, $R = 8,3$ Дж/(моль·К), $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К. Подставив эти значения в формулы и выполнив вычисление, получим:

$$n_1 = 2,4 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}, \quad n_2 = 4,2 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}.$$

3. Сосуд, содержащий газ, движется со скоростью v_0 , затем быстро останавливается. На сколько увеличится при этом средний квадрат скорости теплового движения молекул газа в случаях: одноатомного газа? двухатомного газа? Газ считать идеальным.

Решение. Воспользуемся законом сохранения энергии. Пусть M – масса газа в сосуде. Двигаясь со скоростью v_0 , газ, как целое, обладает кинетической энергией

$$W_k = \frac{Mv_0^2}{2}. \quad (1)$$

Формула (1) определяет кинетическую энергию направленного движения молекул, в котором они участвуют вместе с сосудом. После остановки сосуда направленное движение молекул в результате их соударений со стенками сосуда очень скоро превратится в хаотическое. Пренебрегая теплообменом между газом и стенками сосуда за рассматриваемый малый промежуток времени, можно газ считать изолированной системой. Тогда из закона сохранения энергии следует, что «исчезнувшая» кинетическая энергия направленного движения молекул W_k должна быть равна приросту энергии хаотического движения молекул (приросту внутренней энергии) ΔU :

$$W_k = \Delta U. \quad (2)$$

Подсчитаем внутреннюю энергию газа.

Для идеального *одноатомного* газа это есть энергия поступательного хаотического движения молекул:

$$U = \sum_{i=1}^N m v_i^2 / 2, \quad (3)$$

где m – масса молекулы; N – число молекул в сосуде.

Вынося множитель $m/2$ за знак суммы и используя понятие средней квадратичной скорости, определяемой по (7.1), перепишем равенство (3):

$$U = \frac{m}{2} \sum_{i=1}^N v_i^2 = \frac{m}{2} N v_{\text{кв}}^2 = \frac{M v_{\text{кв}}^2}{2}.$$

Отсюда следует, что изменение внутренней энергии одноатомного газа при торможении равно

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \frac{Mv_{кс2}^2}{2} - \frac{Mv_{кс1}^2}{2}, \quad (4)$$

где $v_{кс1}^2$, $v_{кс2}^2$ – средние квадратичные скорости молекул газа, соответственно, в начале и конце торможения. Подставив в (2) значения W_k из (1) и ΔU из (4), получим первый ответ:

$$v_{кс2}^2 - v_{кс1}^2 = v_0^2.$$

Внутренняя энергия идеального *двухатомного* газа складывается из энергий поступательного и вращательного движения молекул. При этом три степени свободы приходится на поступательное движение и две – на вращательное. В соответствии с законом о равномерном распределении энергии по степеням свободы, следствием которого является формула (2.5), три пятых кинетической энергии W_k пойдет на увеличение энергии поступательного движения молекул и две пятых – на увеличение энергии их вращательного движения. Таким образом, теперь имеем

$$\frac{3}{5} \frac{Mv_0^2}{2} = \frac{Mv_{кс2}^2}{2} - \frac{Mv_{кс1}^2}{2},$$

откуда получим второй ответ:

$$v_{кс2}^2 - v_{кс1}^2 = 0,6v_0^2.$$

4. Какая часть молекул водорода, находящегося при температуре T , обладает скоростями, отличающимися от наиболее вероятной скорости, не свыше, чем на $5,0 \text{ м/с}$? Задачу решить для двух значений T : 1) 400 К , 2) 900 К .

Решение. Распределение молекул по скоростям выражается уравнением (2.6), справедливым при условии $\Delta u < u$. Поскольку в задаче идет речь о наиболее вероятной скорости, надо считать $v = v_0$.

Следовательно, $u = (v/v_0) = 1$ и уравнение (2.6) примет более простой вид:

$$\Delta N = (4/\sqrt{\pi e})N\Delta u$$

Отсюда найдем ту часть молекул, относительные скорости которых лежат в интервале Δu :

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi e}} \Delta u. \quad (1)$$

Прежде чем производить расчеты по (1), необходимо убедиться в том, что выполняется условие $\Delta u < u$. Так как $u = v/v_0$, то

$$\Delta u = \Delta v/v_0. \quad (2)$$

Чтобы вычислить Δu по (2), найдем сначала наиболее вероятную скорость v_0 по формуле (2.7) при $T_1 = 400 \text{ К}$ и $T_2 = 900 \text{ К}$, соответственно:

$$v_{e1} = \sqrt{\frac{2 \cdot 8,13 \cdot 400}{0,002}} \text{ м/с} = 1,82 \cdot 10^3 \text{ м/с},$$

$$v_{e2} = \sqrt{\frac{2 \cdot 8,31 \cdot 900}{0,002}} \text{ м/с} = 2,73 \cdot 10^3 \text{ м/с}.$$

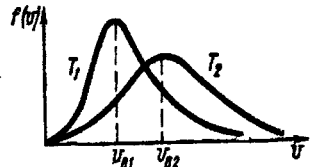
Подставляя эти значения v_e в (2) и имея в виду, что $\Delta v = 10,0 \text{ м/с}$, поскольку в задаче идет речь о скоростях, лежащих в интервале от $v_e - 5,0 \text{ м/с}$ до $v_e + 5,0 \text{ м/с}$, получим:

$$\Delta u_1 = 1/182, \quad \Delta u_2 = 1/273.$$

Так как $u = 1$, видим, что условие $\Delta u < u$ выполняется для обеих температур. Теперь по формуле (1) найдем ответы:

$$1) \frac{\Delta N_1}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi e}} \Delta u_1 = \frac{4}{\sqrt{3,14 \cdot 2,7 \cdot 182}} = 0,0046,$$

$$2) \frac{\Delta N_2}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi e}} \Delta u_2 = \frac{4}{\sqrt{3,14 \cdot 2,7 \cdot 273}} = 0,0030.$$



Замечание. Таким образом, при увеличении температуры наиболее вероятная скорость молекул увеличивается, а число молекул, скорости которых лежат в одном и том же интервале около наиболее вероятной, уменьшается. На графике, выражающем функцию распределения скоростей молекул $f(v)$, с увеличением температуры ($T_2 > T_1$) максимум кривой сдвигается вправо, а величина максимума уменьшается (рис.).

5. Какая часть молекул газа имеет скорости, превышающие наиболее вероятную скорость?

Решение. В условии задачи речь идет о молекулах, скорости которых заключены в интервале от наиболее вероятной скорости v_e до $v_e + \infty$, т.е. в бесконечно большом интервале скоростей Δv . Таким образом, условие применимости закона распределения скоростей (2.6), заключающееся в том, что $\Delta u < u$, или $\Delta v < v$, здесь не выполняется. Поэтому от уравнения в форме (2.6) надо перейти к дифференциальной форме этого закона:

$$dN = \left(4/\sqrt{\pi}\right) N e^{-u^2} u^2 du. \quad (1)$$

Полное число ΔN молекул, относительные скорости которых лежат в заданном интервале от u_1 до u_2 , найдем, интегрируя правую часть (1) в этих пределах:

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

Уравнение (2) является общей формой записи закона распределения скоростей молекул, справедливой для любых интервалов скоростей.

Учитывая, что относительная скорость $u = v/v_0$ и что в нашей задаче $v_1 = v_0$ и $v_2 = \infty$, получим: $u_1 = 1$ и $u_2 = \infty$. Следовательно, искомая часть молекул выразится интегралом:

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_1^{\infty} e^{-u^2} u^2 du. \quad (3)$$

Чтобы избежать математических трудностей, связанных с нахождением несобственного интеграла, воспользуемся тем очевидным фактом, что скорости всех молекул лежат в интервале от 0 до ∞ . Поэтому, если обозначить через $\Delta N'$ число молекул, скорости которых меньше наиболее вероятной, т.е. лежат в интервале от 0 до 1, то можно записать

$$\frac{\Delta N}{N} + \frac{\Delta N'}{N} = 1. \quad (4)$$

Таким образом, вместо того чтобы искать $\Delta N/N$ по (3), можно найти $\Delta N'/N$ по формуле

$$\frac{\Delta N'}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^1 e^{-u^2} u^2 du, \quad (5)$$

а затем по (4) вычислить $\Delta N/N$.

Так как интеграл в (5) все же в конечном виде не берется, воспользуемся методом приближенного интегрирования. Для этого разложим подынтегральную функцию $e^{-u^2} u^2$ в ряд Маклорена:

$$e^{-u^2} = 1 - \frac{u^2}{1} + \frac{u^4}{2} - \frac{u^6}{6} + \frac{u^8}{24} - \dots$$

$$e^{-u^2} u^2 = u^2 - \frac{u^4}{1} + \frac{u^6}{2} - \frac{u^8}{6} + \frac{u^{10}}{24} - \dots$$

Теперь, производя интегрирование по (5), имеем

$$\frac{\Delta N'}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{3} - \frac{1}{5} + \frac{1}{14} - \frac{1}{54} + \frac{1}{264} - \dots \right).$$

Ограничиваясь первыми четырьмя членами разложения, найдем с погрешностью, не превышающей 0,01;

$$\Delta N'/N = 0,43.$$

Отсюда на основании (4) получим ответ:

$$\Delta N/N = 1 - 0,43 = 0,57.$$

Замечания: 1. Интеграл (2) можно найти тем же методом, которым был вычислен интеграл (5), и таким образом решить общую задачу об определении числа молекул ΔN , скорости которых лежат в любом конечном интервале скоростей $\Delta u = u_2 - u_1$

2. Используя примененный в задаче метод вычисления интеграла $\int_0^u e^{-u^2} u^2 du$, можно найти долю молекул $\Delta N/N$, относительные скорости которых превышают любое заданное значение u , по формуле

$$\frac{\Delta N}{N} = 1 - \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^u e^{-u^2} u^2 du. \quad (6)$$

В некоторых задачах имеются справочные таблицы, в которых приведены результаты вычисления по (6) для ряда значений u . В таком случае задача обычно сводится к тому, чтобы по известным значениям скорости v , молярной массы μ , газа и температуры T определить относительную скорость $u = v/v_0$ и затем по таблице найти искомую величину $\Delta N/N$.

6. Найти число столкновений Z , которые происходят в течение секунды между всеми молекулами, находящимися в объеме $V = 1,0 \text{ м}^3$ водорода при нормальных условиях. Принять для водорода $\sigma = 2,3 \cdot 10^{-10} \text{ м}$.

Решение. Число столкновений z , испытываемых одной молекулой за секунду, определяется формулой (2.10). Чтобы установить соотношение между величинами z и Z , учтем, что если умножить число столкновений одной молекулы за секунду z на число всех молекул N , то получим результат, превышающий в два раза искомое число Z . Действительно, в одном столкновении участвуют сразу две молекулы, поэтому в число zN каждое столкновение входит дважды: один раз в счет столкновений одной из молекул данной пары, другой раз в счет столкновений второй молекулы. Следовательно, правильным будет выражение

$$Z = \frac{zN}{2} = \frac{znV}{2}, \quad (1)$$

где n – концентрация молекул.

Подставив в (1) вместо z его значение по (2.10), получим

$$Z = \frac{\sqrt{2}\pi\sigma^2 p^2 \langle v \rangle V}{2}.$$

Найдем из формулы (2.4) концентрацию n молекул и воспользуемся выражением (2.9) для средней арифметической скорости $\langle v \rangle$. Тогда окончательно для Z имеем

$$Z = \frac{\sqrt{2}\pi\sigma^2 p^2 V}{2k^2 T} \sqrt{\frac{8R}{\pi\mu T}}.$$

Выразим входящие в формулу величины в единицах СИ:

$V = 1,0 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3$, $p = 1,0 \cdot 10^5 \text{ Па}$, $T = 273 \text{ К}$, $\mu = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$, $\sigma = 2,3 \cdot 10^{-10} \text{ м}$,
 $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$, $R = 8,3 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$. Подставив эти значения в формулу и выполнив вычисление, получим

$$Z = 1,6 \cdot 10^{26} \text{ с}^{-1}.$$

§ 3. ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

Основные формулы

Первое начало термодинамики: количество теплоты, сообщенное системе, идет на увеличение ее внутренней энергии и совершение системой работы над окружающими телами, т.е.

$$Q = \Delta U + A. \quad (3.1)$$

Внутренняя энергия одного моля идеального газа

$$U_0 = \frac{i}{2} k T N_A = \frac{i}{2} R T. \quad (3.2)$$

Молярная теплоемкость измеряется количеством теплоты, необходимой для нагревания одного моля вещества на один Кельвин:

$$C = \frac{1}{\nu} \frac{dQ}{dT}, \quad (3.3)$$

где $\nu = m/\mu$, – число молей.

Молярная теплоемкость смеси газов, состоящей из n компонентов:

$$C = \frac{C_1 \nu_1 + C_2 \nu_2 + \dots + C_n \nu_n}{\nu_1 + \nu_2 + \dots + \nu_n}. \quad (3.4)$$

Удельная теплоемкость измеряется количеством теплоты, необходимым для нагревания единицы массы вещества на один Кельвин:

$$c = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT}. \quad (3.5)$$

Удельная теплоемкость смеси газов, состоящей из n компонентов:

$$c_{см} = \frac{c_1 m_1 + c_2 m_2 + \dots + c_n m_n}{m_1 + m_2 + \dots + m_n}. \quad (3.6)$$

Связь между удельной и молярной теплоемкостями:

$$c = C/\mu. \quad (3.7)$$

Молярная теплоемкость идеального газа при постоянном объеме:

$$C_V = \frac{dU_0}{dT} = iR/2. \quad (3.8)$$

Молярная теплоемкость идеального газа при постоянном давлении:

$$C_p = C_V + R = (i + 2) R/2. \quad (3.9)$$

Внутренняя энергия идеального газа:

$$U = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} RT = \frac{m}{\mu} C_V T. \quad (3.10)$$

При элементарном изменении объема газа совершается работа

$$dA = p dV. \quad (3.11)$$

Работа газа при изобарном процессе:

$$A = p (V_2 - V_1). \quad (3.12)$$

Работа идеального газа при изотермическом процессе:

$$A = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (3.13)$$

Уравнение Пуассона для адиабатического процесса в идеальном газе:

$$pV^\gamma = \text{const}, \quad (3.14)$$

где $\gamma = C_p/C_V$ – отношение молярных (или удельных) теплоемкостей газа при постоянных давлении и объеме.

Работа идеального газа при адиабатическом процессе выражается следующими формулами:

$$A = -\Delta U = \frac{m}{\mu} C_V (T_1 - T_2), \quad (3.15)$$

$$A = \frac{m}{\mu} \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right]. \quad (3.16)$$

Коэффициент полезного действия тепловой машины:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (3.17)$$

где A – работа, совершенная рабочим веществом в течение цикла;

Q_1 – количество теплоты, полученное от нагревателя за это время рабочим веществом;

Q_2 – количество теплоты, отданное им при этом холодильнику;

T_1 и T_2 – наибольшая и наименьшая температуры рабочего вещества.

Знак равенства в (3.17) относится только к машине, работающей по циклу Карно. Изменение энтропии тела в любом обратимом процессе, переводящем его из состояния A в состояние B , равно

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}, \quad (3.18)$$

где dQ – элементарное количество теплоты, полученное телом при температуре T .

Второе начало термодинамики – энтропия замкнутой системы при любых происходящих в ней процессах не уменьшается – она возрастает при необратимых процессах и остается постоянной в случае обратимых процессов, т.е.

$$\Delta S > 0 \quad (3.19)$$

А. ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ В ПРИМЕНЕНИИ К ИДЕАЛЬНЫМ ГАЗАМ

Методические указания

1. Приступая к решению задачи по данной теме, прежде всего необходимо выяснить характер процесса, протекающего в газе (разумеется, если об этом не оговорено в условии). Как правило, это не вызывает трудностей в случае изохорного ($V = \text{const}$) или изобарного ($p = \text{const}$) процесса.

Для осуществления *изотермического* процесса ($T = \text{const}$) расширения или сжатия газа необходим достаточный теплообмен между газом и окружающей средой. Этому способствуют большая теплопроводность стенок сосуда, в котором заключен газ, и медленное протекание процесса. Наоборот, условием *адиабатического* процесса расширения или сжатия газа является отсутствие теплообмена между газом и окружающей средой. Это условие на практике выполняется тем точнее, чем меньше теплопроводность стенок сосуда, содержащего газ, и чем быстрее протекает процесс.

2. В изохорном и изобарном процессах количество теплоты, полученное газом, всегда связано с изменением его температуры (см. формулу (3.3)):

$$dQ = \nu C dT,$$

где $C = C_V$ при изохорном процессе и $C = C_p$ при изобарном (при этом $C_p > C_V$).

Поскольку обе молярные теплоемкости C_p и C_V – величины положительные, знаки приращений dQ и dT всегда совпадают. Следовательно, при нагревании ($dT > 0$) газ получает тепло ($dQ > 0$) и, наоборот, при охлаждении ($dT < 0$) газ отдает тепло ($dQ < 0$).

Вместе с тем при изотермическом и адиабатическом процессах не существует связи между приращением температуры газа и количеством теплоты, полученным им, по той причине, что в первом процессе отсутствует изменение температуры ($dT = 0$), хотя газ при этом получает или отдает тепло, а во втором процессе, наоборот, газ не получает и не отдает тепла ($dQ = 0$), хотя при этом изменяется его температура.

Так как газ нагревается при постоянном объеме, то $C = C_V$, где C_V определяется по формуле (3.8). Подставив эти значения ν и C_V в (2), получим

$$dQ = \frac{i}{2} \frac{p_1 V}{T_1} dT. \quad (3)$$

Отсюда, интегрируя и учитывая при этом, что все величины i , p_1 , T_1 , V – постоянные, найдем полное количество теплоты, поглощенное газом при нагревании от T_1 до T_2 :

$$Q = \frac{i}{2} \frac{p_1 V}{T_1} (T_2 - T_1), \quad (4)$$

что совпадает с выражением (1).

Выразим входящие в формулу величины в единицах СИ: $i = 5$, $p_1 = 9,8 \cdot 10^6 \text{ Па}$, $V = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3$, $T_1 = 280 \text{ К}$, $T_2 = 300 \text{ К}$.

Подставив эти значения в (4) и выполнив вычисления, получим

$$Q = 3,5 \cdot 10^4 \text{ Дж} = 35 \text{ кДж}.$$

2. Какую работу надо совершить, чтобы медленно сжимая при помощи поршня газ в цилиндре с хорошо проводящими тепло стенками увеличить его давление в два раза? Начальное давление газа равно атмосферному $p_1 = 760 \text{ мм рт. ст.}$, начальный объем $V_1 = 5,0 \text{ л}$. Во время сжатия давление и температура окружающего воздуха остаются постоянными. Весом поршня и трением пренебречь. Сколько тепла выделяется при сжатии газа?

Решение. Вначале выясним, каким процессом является сжатие газа в условиях задачи. Медленное протекание процесса и большая теплопроводность стенок цилиндра позволяют считать температуру газа равной температуре окружающей среды в течение всего процесса. А так как последняя, согласно условию, остается неизменной, то сжатие газа следует считать изотермическим процессом.

Работа газа при изотермическом процессе определяется формулой (3.13). Преобразуем ее применительно к данной задаче, используя уравнение газового состояния и закон Бойля – Мариотта:

$$A_T = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1} = p_1 V_1 \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

Поскольку $p_1 < p_2$, то $A_T < 0$. Как и следовало ожидать, работа, совершенная газом при его сжатии, отрицательна.

В этом случае положительной будет работа $A_{\text{внеш}}$, совершенная внешними силами, сжимающими при помощи поршня газ в цилиндре:

$$A_{\text{внеш}} = -A_T = p_1 V_1 \ln(p_2/p_1). \quad (1)$$

Однако выражение (1) еще не является ответом, ибо $A_{\text{внеш}}$ есть сумма двух работ: работы A силы, приложенной к поршню (например, силы руки), и работы

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ

1. Баллон емкостью $V = 20,0$ л с кислородом при давлении $p = 100$ атм и температуре $t_1 = 7$ °С нагревается до $t_2 = 27$ °С. Какое количество теплоты при этом поглощает газ?

Решение. Поскольку коэффициенты теплового расширения для твердых тел значительно меньше (приблизительно в сто раз), чем для газа, в условиях данной задачи можно пренебречь расширением баллона и считать процесс нагревания газа изохорным.

В зависимости от того, применять ли непосредственно первое начало термодинамики или формулу, определяющую теплоемкость тела, возможны два способа решения.

1. Применим к рассматриваемому газу первое начало термодинамики. Поскольку при изохорном процессе газ не совершает работы, из уравнения (3.1) получим

$$Q = \Delta U,$$

т.е. все сообщенное газу тепло идет на приращение его внутренней энергии. Из формулы (3.10), используя уравнение газового состояния, запишем

$$U = \frac{i}{2} \frac{m}{\mu} RT = \frac{i}{2} pV.$$

Отсюда, для изменения внутренней энергии, имеем

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \frac{i}{2} (p_2 - p_1) V = \frac{i}{2} p_1 V \left(\frac{p_2}{p_1} - 1 \right).$$

Заменяя по закону Шарля для изохорного процесса отношение давлений p_2/p_1 отношением абсолютных температур T_2/T_1 , получим

$$Q = \Delta U = \frac{i}{2} p_1 V \left(\frac{T_2}{T_1} - 1 \right). \quad (1)$$

Эту формулу можно считать окончательным ответом. Все величины, кроме i , даны в условии. Поскольку кислород является двухатомным газом, то число степеней свободы $i = 5$.

2. Из формулы (3.3) для молярной теплоемкости следует, что элементарное количество теплоты, сообщенное телу при повышении его температуры на dT , равно

$$dQ = \nu C dT. \quad (2)$$

Число молей ν найдем из уравнения газового состояния:

$$\nu = \frac{m}{\mu} = \frac{p_1 V}{RT_1}.$$

$A_{атм}$ силы атмосферного давления, т.е.

$$A_{внеш} = A + A_{атм}. \quad (2)$$

По условию задачи искомой величиной является работа A . Величину же $A_{атм}$ можно найти по формуле работы газа при изобарном процессе (3.12), поскольку атмосферное давление p_1 остается постоянным:

$$A_{атм} = p_1(V_1 - V_2) \quad (3)$$

При этом индексы у объемов проставлены так, чтобы работа $A_{атм}$, вычисленная по (3), была положительной. Преобразуем (3), учитывая, что газ в цилиндре сжимается изотермически:

$$A_{атм} = p_1 V_1 \left(1 - \frac{V_2}{V_1}\right) = p_1 V_1 \left(1 - \frac{p_1}{p_2}\right). \quad (4)$$

Подставив в 2 вместо $A_{внеш}$ и $A_{атм}$ их значения по (1) и (4), найдем искомую работу:

$$A = A_{внеш} - A_{атм} = p_1 V_1 \left(\ln \frac{p_2}{p_1} - 1 + \frac{p_1}{p_2} \right).$$

Для определения количества теплоты, выделенного при сжатии газа, воспользуемся первым началом термодинамики. Поскольку при изотермическом процессе ($T = \text{const}$) изменение внутренней энергии на основании (3.10) равно нулю:

$$\Delta U = \frac{m}{\mu} C_V \Delta T = 0,$$

из уравнения (3.1) получаем, что количество теплоты, сообщенное газу, равно

$$Q = A_{\Gamma} = p_1 V_1 \ln \frac{p_1}{p_2} = -p_1 V_1 \ln \frac{p_2}{p_1}.$$

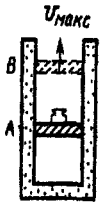
Величина Q оказалась отрицательной, что обусловлено выделением теплоты газом при его сжатии.

Выразим данные величины в единицах СИ: $V_1 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$, $p_1 = 1,01 \cdot 10^8 \text{ Па}$, $(p_2/p_1) = 2$. Подставив эти значения в формулы и выполнив вычисления, получим:

$$A = 1,0 \cdot 10^2 \text{ Дж} = 0,10 \text{ кДж}; \quad Q = -3,5 \cdot 10^2 \text{ Дж} = -0,35 \text{ кДж}.$$

3. В цилиндре, с плохо проводящими тепло стенками, закрытом сверху легко скользящим поршнем, площадь которого равна 20 см^2 и масса $m_n = 2,00 \text{ кг}$, находится воздух, занимая объем $V_1 = 1,00 \text{ л}$. На поршне лежит гиля массой $m_{\Gamma} = 8,00 \text{ кг}$ (см. рис). Если быстро убрать гилю, воздух расширится и поднимет поршень. Определить работу расширения воздуха за время, в течение которого скорость поднимающегося поршня достигнет максимального значения $v_{\text{макс}}$. Атмосферное давление p_0 принять равным $1,00 \text{ ат}$.

Решение. Прежде всего, выясним характер процесса расширения воздуха в цилиндре. Учитывая, что, по условию, воздух расширяется быстро, а стенки цилиндра обладают плохой теплопроводностью, можно пренебречь теплообменом между воздухом и окружающей средой, т.е. считать процесс расширения воздуха адиабатическим.



Из условия задачи легко определить начальное давление p_1 воздуха в цилиндре. На поршень в положении A (рис.) действуют силы: сила тяжести поршня $m_n g$, вес гири, равный $m_r g$, сила атмосферного давления, равная $p_0 S$, и сила давления воздуха, равная $p_1 S$. Первые три силы направлены вниз, последняя – вверх. Из условия равновесия поршня имеем

$$p_1 S = m_n g + m_r g + p_0 S,$$

откуда

$$p_1 = (m_n + m_r) g / S + p_0 = 1,47 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

Условие задачи позволяет также определить давление p_2 воздуха в цилиндре в тот момент, когда скорость поднимающегося поршня достигнет максимума (положение B на рис.). Поскольку воздух расширяется адиабатически, из уравнения Пуассона (3.14) следует, что его давление, а значит, и сила давления на поршень будут уменьшаться. После того как сняли с поршня гирю, сила давления воздуха на поршень снизу была сначала больше, чем сумма сил $m_n g + p_0 S$, действующих на него сверху, но спустя некоторый промежуток времени, в течение которого поршень двигался ускоренно, силы, приложенные к поршню, снова окажутся в равновесии.

Именно в этот момент скорость поршня достигнет максимального значения, так как при дальнейшем увеличении объема воздуха в цилиндре его давление станет меньше суммы сил $m_n g + p_0 S$. Теперь равнодействующая сил, приложенных к поршню, окажется направленной вниз, и скорость поршня будет убывать. Таким образом, из условия равновесия сил, соответствующего максимуму скорости поршня

$$p_2 S = m_n g + p_0 S$$

находим

$$p_2 = m_n g / S + p_0 = 1,08 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

Теперь, зная начальное p_1 и конечное p_2 давления воздуха в адиабатическом процессе, а также начальный объем V_1 , легко найти по формуле (3.16) работу расширения газа. Чтобы исключить из (3.16) неизвестные величины m , μ , T_1 , перепишем эту формулу с учетом уравнения газового состояния:

$$A = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right]. \quad (1)$$

Неизвестное отношение объемов выразим через отношение давлений при помощи уравнения Пуассона (3.14):

$$\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma = \frac{p_2}{p_1}, \quad \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}$$

и вместо (1) запишем

$$A = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{(\gamma-1)/\gamma} \right]. \quad (2)$$

Поскольку воздух является смесью двухатомных газов – азота и кислорода, найдем отношение его теплоемкостей как для двухатомного газа:

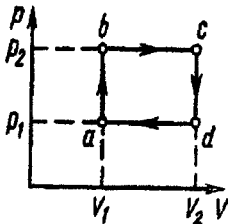
$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{i+2}{i} = \frac{7}{5} = 1,4.$$

Подставив числовые значения величин, входящих в формулу:

$p_1 = 1,5 \text{ ат} = 1,5 \cdot 9,8 \cdot 10^4 \text{ Па}$, $p_2 = 1,1 \text{ ат}$, $V_1 = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$, $\gamma = 1,4$, получим

$$A = \frac{1,5 \cdot 9,8 \cdot 10^4 \cdot 1,00 \cdot 10^{-3}}{1,4 - 1} \left[1 - (1,1/1,5)^{0,4/1,4} \right] \text{ Дж} = 30 \text{ Дж}.$$

4. Идеальный трехатомный газ совершает цикл, состоящий из двух изохор и двух изобар (рис.). Определить к. п. д. цикла, если $V_1 = 1,00 \text{ л}$, $V_2 = 2,00 \text{ л}$, $p_1 = 1,0 \text{ атм}$, $p_2 = 2,0 \text{ атм}$. Считая величины V_1 , V_2 , p_2 , p_1 переменными, принимающими любые положительные значения, найти предельный (наибольший) к. п. д. данного цикла.



Решение. Изображенный на рис. цикл состоит из четырех последовательно протекающих процессов. Рассмотрим их по порядку.

1. Участок ab . Объем газа V_1 сохраняется, при этом давление его увеличивается от p_1 до p_2 . Так как при изохорном процессе давление газа пропорционально абсолютной температуре, видим, что температура газа здесь повышается. Следовательно, газ при этом получает (от нагревателя) количество тепла Q_{ab} .

2. Участок bc . Давление p_2 газа сохраняется, объем же увеличивается от V_1 до V_2 , при этом газ совершает работу, равную (см. (3.12))

$$A_{bc} = p_2(V_2 - V_1) \quad (1)$$

Так как при изобарном процессе объем газа пропорционален абсолютной температуре, видим, что температура газа и в этом процессе повышалась. Следовательно, и здесь газ получил количество теплоты Q_{bc} .

3. Участок cd . Процесс идет изохорно ($V_2 = \text{const}$), давление газа уменьшается от p_2 до p_1 , что означает понижение температуры. Следовательно, газ при этом отдает (холодильнику) количество теплоты Q_{cd} .

4. Участок da . При постоянном давлении p_1 газ сжимается от объема V_2 до

объема V_1 и совершает при этом отрицательную работу

$$A_{da} = p_1 (V_1 - V_2) = -p_1 (V_2 - V_1). \quad (2)$$

Уменьшение объема при изобарном процессе связано с понижением температуры газа. Следовательно, здесь, как и в предыдущем случае, газ отдает (холодильнику) некоторое количество тепла Q_{da} .

Теперь можно приступить к вычислению к. п. д. цикла по формуле (3.17). Работа газа, совершенная им на участках bc и da , равна, согласно (1) и (2)

$$A = A_{bc} + A_{da} = (p_2 - p_1) (V_2 - V_1). \quad (3)^*$$

Количество теплоты Q_1 , сообщенное газу при его нагревании, найдем на основании первого начала термодинамики. Учитывая, что газ получает теплоту на участках ab и bc , запишем для всего пути процесса abc

$$Q_1 = \Delta U + A_{bc}. \quad (4)$$

Изменение внутренней энергии ΔU при переходе газа из состояния a в состояние c вычислим с помощью формулы (3.10) как разность ее значений U_c и U_a в точках c и a графика:

$$\Delta U = U_c - U_a = \frac{i}{2} \frac{m}{\mu} R(T_c - T_a),$$

или на основании уравнения газового состояния

$$\Delta U = (i/2) (p_2 V_2 - p_1 V_1). \quad (5)$$

Подставив в (4) вместо ΔU и A_{bc} их значения по (5) и (1), получим

$$Q_1 = \frac{i}{2} (p_2 V_2 - p_1 V_1) + p_2 (V_2 - V_1). \quad (6)$$

* Формулу (3) можно получить сразу, если учесть, что работа газа, совершенная за цикл, численно равна площади фигуры, ограниченной замкнутой линией – графиком цикла в системе координат (p, V) . В данном случае эта работа равна площади прямоугольника $abcd$.

Наконец, подставляя в (3.17) значения A и Q_1 из (3) и (6), найдем к. п. д. цикла:

$$\eta = \frac{(p_2 - p_1)(V_2 - V_1)}{(i/2)(p_2 V_2 - p_1 V_1) + p_2 (V_2 - V_1)}. \quad (7)$$

Подставив в (7) числовые значения величин p_1, p_2, V_1, V_2 из условия и учитывая, что газ – трехатомный и, следовательно, $i = 6$, получим

$$\eta = 0,09.$$

Чтобы определить наибольший к. п. д. цикла, выразим количество теплоты, сообщенное газу, через молярные теплоемкости C_p и C_v на основании формулы (3.3):

$$Q_1 = Q_{ab} + Q_{bc} = \nu C_V (T_b - T_a) + \nu C_p (T_c - T_b). \quad (8)$$

Преобразуем (8) с помощью уравнения Клапейрона – Менделеева, дописав последнее для каждого из трех состояний газа, соответствующих точкам a, b, c графика:

$$Q_1 = [(p_2 - p_1)V_1 C_V / R] + [(V_2 - V_1)p_2 C_p / R]. \quad (9)$$

Подставив в (3.17) значения A и Q_1 по (3) и (9), получим

$$\eta = \frac{(p_2 - p_1)(V_2 - V_1)R}{(p_2 - p_1)V_1 C_V + (V_2 - V_1)p_2 C_p}. \quad (10)$$

Чтобы упростить исследование, разделим числитель и знаменатель правой части (10) на произведение $p_2 V_2$ и введем обозначения $\alpha = p_1 / p_2$, $\beta = V_1 / V_2$:

$$\eta = \frac{(1 - \alpha)(1 - \beta)R}{(1 - \alpha)\beta C_V + (1 - \beta)C_p}. \quad (11)$$

Заметим, что согласно условию каждая из величин α и β может принимать любые значения в интервале]0, 1[. При произвольном фиксированном значении β выражение (11) приобретает вид

$$\eta = \frac{K_1(1 - \alpha)}{K_2(1 - \alpha) + K_3} = \frac{K_1}{K_2 + K_3/(1 + \alpha)}, \quad (12)$$

где K_1, K_2, K_3 – постоянные положительные величины.

Из (12) видно, что $\eta(\alpha)$ – убывающая функция. Следовательно, она принимает наибольшее значение при $\alpha \rightarrow 0$.

При любом фиксированном значении α выражение (11) дает

$$\eta = \frac{K_4(1 - \beta)}{K_5\beta + K_6(1 - \beta)} = \frac{K_4}{K_6 + K_5/(1/\beta - 1)}, \quad (13)$$

где K_4, K_5, K_6 – постоянные положительные величины.

Из (13) следует, что $\eta(\beta)$ – убывающая функция. Значит, ее наибольшему значению соответствует значение при $\beta \rightarrow 0$.

Сопоставляя полученные результаты, приходим к выводу, что, положив в (11) $\alpha = 0$ и $\beta = 0$, найдем предельное значение $\eta_{пред}$.

$$\eta_{пред} = \frac{R}{C_p} = \frac{2}{i + 2} = 0,25.$$

Б. ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Методические указания

1. Здесь рассмотрены задачи, связанные с обратимым циклом Карно, и задачи на расчет изменения энтропии. В последних используются важнейшие свойства энтропии: 1) энтропия является функцией состояния; 2) энтропия сложной системы равна сумме энтропии ее частей (свойство аддитивности).

2. Рассчитывая изменение энтропии тела по формуле (3.18), следует помнить, что здесь dQ означает количество теплоты, полученное телом. Поэтому, если тело отдает тепло, величину dQ следует ставить в (3.18) со знаком «-».

3. Если переход тела из начального состояния в конечное осуществляется несколькими, последовательно протекающими процессами, то полное изменение энтропии равно алгебраической сумме изменений энтропии в каждом процессе.

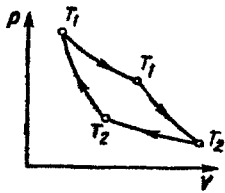
4. Соотношение (3.18) выражает изменение энтропии только в обратимом процессе. Способ расчета изменения энтропии в необратимом процессе рассмотрен в задаче 8.

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ

5. Цикл Карно, совершаемый смесью жидкости и пара, происходит в том же температурном интервале, что и цикл, рассмотренный в задаче 4. Определить к. п. д. цикла Карно.

Решение. К. п. д. цикла Карно, состоящего из двух изотерм и двух адиабат (рис.), не зависит от того, какое рабочее вещество совершает этот цикл, и равен согласно формуле (3.17)

$$\eta_K = (T_1 - T_2) / T_1 \quad (1)$$



Таким образом, задача сводится к определению наивысшей и наинизшей температур газа в условиях задачи 4.

Было уже выяснено, что газ нагревался на пути abc и охлаждался на пути cda . Следовательно, наивысшей температурой газ обладал в состоянии c и наинизшей – в состоянии a . Сохраняя обозначения предыдущей задачи, можно записать на основании уравнения газового состояния:

$$T_1 = T_c = \frac{p_2 V_2}{\nu R}, \quad T_2 = T_a = \frac{p_1 V_1}{\nu R}.$$

Подставив эти значения T_1 , и T_2 в (1), получим

$$\eta_K = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{p_2 V_2}.$$

Используя числовые данные из условия задачи 4, найдем $\eta_K = 0,75$.

Замечание. Сравнив ответы в задачах 4 и 5, получим $\eta_K = 8,3\eta$. Это проявление общей закономерности: тепловая машина, работающая по циклу Карно, обла-

дает наибольшим к. п. д. по сравнению с машиной, работающей по любому другому циклу в том же температурном интервале.

6. Тепловая машина работает по циклу Карно, к. п. д. которого $\eta = 0,25$. Каков будет холодильный коэффициент η' машины, если она будет совершать тот же цикл в обратном направлении? Холодильным коэффициентом называется отношение количества теплоты, отнятого от охлаждаемого тела, к работе двигателя, приводящего в движение машину.

Решение. К. п. д. любого цикла, в том числе и цикла Карно, выражается формулой (3.17)

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}. \quad (1)$$

Особенностью цикла Карно является его обратимость: процесс может протекать как в прямом, так и в обратном направлении. При обратном цикле Карно рабочее вещество будет, расширяясь по изотерме $T_2 - T_2$, отбирать от холодильника количество теплоты Q_2 и, сжимаясь по изотерме $T_1 - T_1$, отдавать нагревателю количество теплоты Q_1 . При этом работа, совершенная рабочим веществом за один цикл, будет отрицательной (положительная работа расширения меньше по модулю отрицательной работы сжатия). В этом случае положительной будет работа А двигателя, приводящего в действие машину.

Согласно определению холодильного коэффициента, запишем $\eta' = Q_2/A$.

Чтобы определить η' , исключим из (1) величину Q_1 , равную $Q_1 = A + Q_2$. Выполнив преобразования, получим:

$$\frac{1}{\eta} = \frac{A + Q_2}{A} = 1 + \frac{Q_2}{A} = 1 + \eta';$$
$$\eta' = \frac{1}{\eta} - 1 = 3 \quad \text{или} \quad \eta' = 300 \%.$$

7. Исходя из второго начала термодинамики, вывести формулу для к. п. д. цикла Карно.

Решение. Наиболее общим выражением второго начала термодинамики является формула (3.19). Поскольку цикл Карно представляет собой *обратимый* процесс, из (3.19) следует, что полное изменение энтропии изолированной системы нагреватель – рабочее вещество – холодильник равно нулю:

$$\Delta S = 0. \quad (1)$$

Согласно свойству аддитивности, полное изменение энтропии системы ΔS будет складываться из изменений энтропии нагревателя ΔS_1 , рабочего вещества $\Delta S'$

и холодильника ΔS_2 :

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S' + \Delta S_2. \quad (2)$$

Рассмотрим эти изменения энтропии за один цикл. Так как рабочее вещество, совершив цикл, вернется в первоначальное состояние, а энтропия является функцией состояния, то она примет также первоначальное значение, т.е. $\Delta S' = 0$. Следовательно, из (1) и (2) имеем

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 = 0. \quad (3)$$

Выразим изменение энтропии нагревателя и холодильника ΔS_1 и ΔS_2 по формуле (3.18). Нагреватель *отдает* рабочему веществу количество теплоты Q_1 при постоянной температуре T_1 , переходя при этом из некоторого состояния A в состояние B . Поэтому приращение dQ_1 берем со знаком «-»:

$$\Delta S_1 = \int_A^B \frac{-dQ_1}{T_1} = -\frac{1}{T_1} \int_A^B dQ_1 = -\frac{Q_1}{T_1}.$$

Холодильник *получает* от рабочего тела количество теплоты Q_2 при температуре T_2 , переходя из некоторого состояния C в состояние D . Следовательно,

$$\Delta S_2 = \int_C^D \frac{dQ_2}{T_2} = \frac{1}{T_2} \int_C^D dQ_2 = \frac{Q_2}{T_2}.$$

Подставим эти значения ΔS_1 и ΔS_2 в (3):

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

наконец, прибавив к обеим частям равенства по единице, найдем

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

8. Теплоизолированный сосуд разделен на две равные части перегородкой, в которой имеется закрывающееся отверстие. В одной половине сосуда содержится $m = 10,0$ г водорода. Вторая половина откачана до высокого вакуума. Отверстие в перегородке открывают, и газ заполняет весь объем. Считая газ идеальным, найти приращение его энтропии.

Решение. Расширение газа здесь является необратимым процессом. Поэтому было бы ошибкой применить формулу (3.18) для данного процесса. Воспользуемся тем, что энтропия – функция состояния и ее изменение полностью определяется начальным и конечным состояниями системы, независимо от того процесса, в ходе которого система перешла из начального состояния в конечное. Поэтому представим такой процесс расширения газа, который переводил бы его в то же самое конечное состояние, но являлся бы обратимым процессом. Найдя по фор-

муле (3.18) приращение энтропии в таком обратимом процессе, мы решим поставленную задачу.

Так как данный газ изолирован от окружающей среды ($Q = 0, A = 0$), то его внутренняя энергия U , как это следует из первого начала термодинамики, должна оставаться постоянной. При этом будет постоянной и температура идеального газа во время его расширения согласно формуле (3.10). Значит, в качестве обратимого процесса, переводящего газ в то же конечное состояние, что и данный процесс, можно рассматривать процесс обратимого изотермического расширения, в ходе которого объем газа увеличивается в два раза.

Так как в этом процессе $T = \text{const}$, $\Delta U = 0$, следовательно, $Q = A$, получим ответ по (3.18) с учетом соотношения (3.13):

$$S_B - S_A = \frac{1}{T} \int_A^B dQ = \frac{Q}{T} = \frac{1}{T} \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{V_B}{V_A} = \frac{m}{\mu} R \ln 2.$$

Выразим входящие в формулу величины в единицах СИ:

$m = 1,00 \cdot 10^{-2}$ кг, $\mu = 2,00 \cdot 10^{-3}$ кг/моль, $R = 8,3$ Дж/(моль·К). Выполнив вычисления, получим

$$S_B - S_A = 29 \text{ Дж/К}.$$

СОДЕРЖАНИЕ

§1. Законы идеальных газов.....	3
Основные формулы.....	3
Методические указания.....	3
Решение задач.....	4
§2. Кинетическая теория газов.....	7
Основные формулы.....	7
Методические указания.....	8
Решение задач.....	9
§3. Основы термодинамики.....	16
Основные формулы.....	16
А. Первое начало термодинамики в применении к идеальным газам.....	18
Методические указания.....	18
Решение задач.....	19
Б. Второе начало термодинамики.....	26
Методические указания.....	26
Решение задач.....	26

М. Г. Жихарева

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА И ТЕРМОДИНАМИКА

Методические указания к решению задач

Редактор *Халдеева Г.П.*

Компьютерная верстка *Юриной В.В.*

Изд. лиц. № 03542 от 19.12.2000.

Подписано в печать 21.05.2002. Формат 60×90_{1/16}.

Печать офсетная. Усл. печ. л. 2,0. Тираж 50 экз. Заказ № 94.

Издательство ВФ МЭИ (ТУ), 404110, г. Волжский, пр. Ленина, 69
Отпечатано ВФ МЭИ (ТУ), 404110, г. Волжский, пр. Ленина, 69