**Г.А. Миронова, Н.Н. Брандт, О.Н. Васильева,
А.М. Салецкий**

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА И ТЕРМОДИНАМИКА. МЕТОДИКА РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Издание второе, переработанное и дополненное

*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
2016

УДК 536
ББК 22.36
М 63

Миронова Г.А., Брандт Н.Н., Васильева О.Н., Салецкий А.М. **Молекулярная физика и термодинамика. Методика решения задач** / Учебное пособие. 2-е изд., перераб. и доп. (1-е изд. 2011 г.) — М.: Физический факультет МГУ, 2016. 416 с.
ISBN 978-5-9905983-1-7

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, каждая из которых 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

Подписано в печать 3.09.2016 г.
Формат 60x90/16. Объем 26 п.л. Тираж 300 экз.
Заказ №

Физический факультет МГК им. М.В. Ломоносова
119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

Отпечатано в ППП «Типография «Наука». 121099, г. Москва, Шубинский пер., 6

ISBN 978-5-9905983-1-7

© Физический факультет МГУ
им. М.В. Ломоносова, 2016 г.
© Коллектив авторов, 2016 г.

УНИВЕРСИТЕТСКИЙ КУРС ОБЩЕЙ ФИЗИКИ
(Предисловие редактора инновационного учебно-методического комплекса)

В настоящее время физика все более глубоко проникает во все области современной науки и техники, появляются ее новые отрасли. В связи с этим возникает проблема подготовки квалифицированных кадров ученых-физиков. Существенную роль в такой подготовке играет преподавание общего курса физики. Для решения этой проблемы на физическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова создан инновационный учебно-методический комплекс (ИУМК) «Университетский курс общей физики», обеспечивающий организационную и содержательную целостность системы подготовки, методов и средств обучения общей физике.

ИУМК «Университетский курс общей физики» создан на основе многолетнего опыта преподавания физики студентам физического факультета Московского университета. Курс охватывает все разделы общей физики. 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 пяти пособий: «Лекции», «Лекционный эксперимент», «Лабораторный практикум», «Разработка семинарских занятий» и «Методика решения задач».

Каждая глава пособия «Лекции» содержит материал базового уровня, соответствующего программе курса, и отражает современные тенденции и технологии физического образования. Авторы данного курса пытались представить общую физику в виде, используемом активно работающими в науке физиками.

Лекции по каждой теме сопровождаются демонстрацией основных физических экспериментов. Описание классических опытов и экспериментальных установок, представленное в пособии «Лекционный эксперимент». Большая часть описанных экспери-

ментов разработана на кафедре общей физики физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. В тексте пособия имеется также ряд ссылок на авторские свидетельства на изобретения в области лекционных экспериментов, полученные сотрудниками кафедры. Описание классических опытов и экспериментальных установок, представленное в пособии «Лекционный эксперимент» увеличивает ценность и привлекательность курса.

Для установления единого уровня сложности задач и широты охвата материала на семинарах служит пособие «Разработка семинарских занятий» (книга преподавателя). В данном пособии описаны основные принципы проведения семинара. Рассматривается порядок подачи учебного материала, включающий проверку теоретической подготовки студента, обсуждение метода решения задачи, анализ физического смысла результата, разбор характерных ошибок.

Все формы занятий предполагают значительную самостоятельную внеаудиторную работу студентов. Пособием, позволяющим самостоятельно развивать умение решать физические задачи, является «Методика решения задач». Весь материал пособия разбит на главы. Разбор задач всех глав проводится по единой схеме, причем каждую главу можно прорабатывать независимо от других. Пособие содержит также задачи с решениями повышенной сложности для студентов, желающих более глубоко освоить курс общей физики.

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. Представленные в пособии лабораторные работы являются результатом работы нескольких поколений преподавателей кафедры общей физики физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Первые лабораторные работы составили содержание двухтомника «Физический практикум» под редакцией В.И. Ивероновой, вышедшей в свет в 1967 г. В последние годы созданы и изготовлены новые современные лабораторные работы с использованием современных экспериментальных методов исследования

физических процессов. Более 50% лабораторных работ являются автоматизированными с управлением компьютером. В каждом семестре студент выполняет 12 лабораторных работ, причем 60-70% являются обязательными для всех студентов, а остальные распределяются с учетом их пожеланий.

Для повышения эффективности усвоения сути изучаемых физических явлений и законов в тематических лабораториях без расхода времени на ознакомление со стандартной технологией измерений в ИУМК введен раздел «Введение в технику эксперимента», состоящий из двух частей: «Лекций» и «Практикума». Лекции посвящены краткому изложению общих принципов проведения физических измерений, теории ошибок и статистической оценки достоверности полученных результатов, а также основных требований к оформлению полученной информации в виде графиков, номограмм и таблиц. В практической части представлены описания лабораторных работ начального цикла, в которых на сравнительно простых физических явлениях студент знакомится с наиболее распространенными приборами, с методами измерений и с правильной обработкой их результатов, основами анализа погрешностей измерений и правилами представления результатов с учетом его точности.

Курс предназначен не только для физиков, но и для будущих инженеров, химиков и биологов.

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

А.М. Салецкий

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....8

Глава 1. Основные понятия теории вероятностей. Элементы комбинаторики.....9

Глава 2. Статистическая система. Биномиальной распределение 17

Глава 3. Распределение Пуассона и Гауса 44

Глава 4. Термодинамические статистические системы. Температура. Распределение по энергии 60

Глава 3. Распределения Максвелла.....87

Глава 6. Закон Дальтона.....114

Глава 7. Теорема о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы. Броуновское движение 122

Глава 8. Распределение Больцмана.....137

Глава 9. молекулярно-кинетические характеристики газов, жидкостей и твердых тел 166

Глава 10. Стационарные явления переноса. Коэффициенты диффузии, вязкости и теплопроводности в газах 181

Глава 11. Стационарные явления вязкости и диффузии.....193

Глава 12. Стационарная теплопроводность 213

Глава 13. Нестационарные явления переноса.....229

Глава 14. Первое начало термодинамики. Теплоемкость 244

Глава 15. Процессы в идеальном газе. Основные составляющие энергетического баланса.....271

Глава 16. Циклические процессы. Обратимые циклы. КПД циклов 292

Глава 17. Энтропия. Второе и третье начала термодинамики.....315

Глава 18. Применение T-S-Диаграмм для анализа циклов и расчета КПД тепловых машин. 352

Глава 19. Реальные газы и жидкости. Уравнение Ван-дер-Ваальса 365

Глава 20. Критические параметры газа Ван-дер-Ваальса.
Расширение и смешение реальных газов 385

Глава 21. Охлаждение и сжижение газов. Эффект Джоуля – Томсона..
Энтальпия 397

Приложения 414

Список рекомендованной литературы..... 416

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 21 главу 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, 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. ЭЛЕМЕНТЫ КОМБИНАТОРИКИ

1.1. Теоретический материал

Элементы комбинаторики. *Число перестановок* из n элементов (P_n) — число способов, которыми можно упорядоченно расположить n элементов:

$$P_n = n! \tag{1.1}$$

При этом $0! = 1$.

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

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

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

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

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

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 — полное число возможных значений, которые может принимать случайная величина.

Частотная вероятность P_i какого-либо случайного события равна

$$P_i = \lim_{N\to\infty} \frac{N_i}{N},$$

где N_i — число благоприятных исходов, N — общее число испытаний или общее число идентичных объектов в системе.

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

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

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.

$$\sum_i P_i = 1. \qquad (1.5)$$

Временна́я вероятность P_i случайного события равна

$$P_i = \lim_{t\to\infty} \frac{t_i}{t},$$

где t_i — время пребывания системы в благоприятном состоянии, t — общее время наблюдения.

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

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

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

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

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

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

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

$$P(A_1 A_2) = 0\,. \qquad (1.9)$$

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

$$P(A/B) = P(A)\,. \qquad (1.10)$$

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:

$$P(A_1 + A_2) = P(A_1) + P(A_2)\,. \qquad (1.11)$$

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

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

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 одновременного появления событий A и B равна

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

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

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

1.2. Задачи с решениями

Задача 1.2.1. Из n шаров m — белые, а остальные ($n - m$) — черные: $\underbrace{\text{OO.....O}}_{m}\ \underbrace{\otimes\otimes.....\otimes}_{n-m}$. 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,

$$\underline{\otimes}, \underline{\cdot}, \underline{\cdot}, \underline{\otimes\otimes\otimes}, \underline{\cdot}, \underline{\cdot}$$

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

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

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

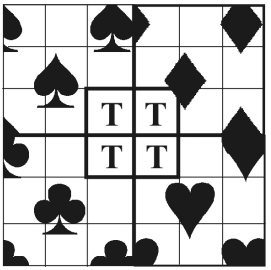


Рис. 1.1. В левом верхнем углу пики (9 карт), в правом верхнем — бубны (9 карт), в нижнем левом — трефы (9 карт), в правом нижнем — черви (9 карт). Тузы (T) каждой масти изображены в центре.

Вероятность изъятия туза пиковой масти $P(AT)$ (пика 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

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

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

$$P(\underbrace{AA...A}_{n}) = \left[P(A)\right]^n = \frac{1}{6^n},$$

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

Ответ: $P(A^n) = \left[P(A)\right]^n = 1/6^n$.

Задача 1.2.8. Каждая из цифр 1, 2, 3, 4, 5, 6 написана на одной карточке. Последовательно наугад извлекаются 3 карточки. Найти вероятность того, что полученное трехзначное число окажется четным.

Решение

Получающиеся трехзначные числа могут отличаться как цифрами, так и порядком их расположения, поэтому число возможных исходов равно A_6^3.

Трехзначное число будет четным, если последняя цифра его 2, 4 или 6.

Если последняя цифра 2, то стоящее перед ней двузначное число может быть составлено из оставшихся 5-ти цифр числом способов, равным A_5^2. Еще столько же благоприятных исходов можно получить, если последней цифрой будет 4 или 6.

Следовательно, искомая вероятность $P = \dfrac{3 \cdot A_5^2}{A_6^3} = \dfrac{1}{2}$.

Ответ: $P = \dfrac{3 \cdot A_5^2}{A_6^3} = \dfrac{1}{2}$.

Задача 1.2.9. Сколько существует трёхзначных чисел, которые делятся на 5?

Решение

В разряд сотен можно записать любую из 9 цифр (ноль не годится, так как в этом случае число перестаёт быть трёхзначным).

В разряд десятков можно выбрать любую из 10-ти цифр числом способов $C_{10}^1 = 10$.

Чтобы число делилось на 5, оно должно заканчиваться либо на 5, либо на 0, т.е. разряд единиц можно выбрать двумя способами. Итого, существует: $C_9^1 \cdot C_{10}^1 \cdot 2 = 180$ трёхзначных чисел, которые делятся на 5.

Ответ: $P = C_9^1 \cdot C_{10}^1 \cdot 2 = 180$.

Задача 1.2.10. Среди 17 студентов группы, из которых 7 девушек, разыгрываются 7 билетов в театр, причем каждый может выиграть только один билет. Какова вероятность того, что среди обладателей билетов окажутся 4 девушки?

Решение

Число способов распределить 7 билетов между 17 студентами $C_{17}^7 = 19448$.

Если 4 билета достанутся девушкам, то 3 — юношам. Общее число способов выбрать 4 девушки и 3 юноши равно $C_7^4 \cdot C_{10}^3 = 4200$.

Искомая вероятность равна: $P = 4200 / 19448 \approx 0{,}21$.

Ответ: $P = C_7^4 \cdot C_{10}^3 / C_{17}^7 \approx 0{,}21$.

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

Глава 2

СТАТИСТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА. БИНОМИАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ

2.1. Теоретический материал

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: 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, определяющих 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 суммарной 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:

$$\begin{array}{c}\text{Описание}\\ \text{случайной}\\ \text{величины}\end{array} \Rightarrow \begin{array}{c}\text{Статистический}\\ \text{закон}\end{array} \Rightarrow \begin{array}{c}\text{Определение}\\ \text{средних значений}\\ \text{макропараметров}\end{array}$$

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:

$$P_s = \frac{1}{\Gamma_0}, \tag{2.1}$$

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:

$$P(n,m) = \Gamma(n,m)/\Gamma_0 = \Gamma(n,m)\cdot P_s\,. \tag{2.2}$$

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 $x = x_{mp}$ **:**

$$P(x_i)\big|_{x=x_{mp}} = P_{\max}\,. \tag{2.3}$$

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

$$\langle\varphi(x)\rangle = \sum_i \varphi(x_i)P(x_i). \tag{2.4}$$

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

$$\sigma_x^2 = \left\langle(\Delta x)^2\right\rangle = \left\langle(x-\langle x\rangle)^2\right\rangle = \left\langle x^2\right\rangle - \langle x\rangle^2, \tag{2.5}$$

где среднее значение случайной величины и среднее значение квадрата случайной величины для дискретных величин определяются согласно (2.4):

$$\langle x\rangle = \sum_i x_i P(x_i)\,. \tag{2.6}$$

$$\left\langle x^2\right\rangle = \sum_i x_i^2 P(x_i)\,, \tag{2.7}$$

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

$$\sigma_x = \sqrt{\left\langle \Delta x^2 \right\rangle} = \sqrt{\left\langle (x - \langle x \rangle)^2 \right\rangle} = \sqrt{\left\langle x^2 \right\rangle - \langle x \rangle^2}\,, \qquad (2.8)$$

$$\left\langle x^2 \right\rangle = \sum_i x_i^2 P(x_i)\,. \qquad (2.9)$$

Биномиальное распределение определяется формулой:

$$P(n,m) = C_n^m p^m q^{n-m}\,, \qquad (2.10)$$

где $P(n,m)$ — вероятность состояния, в котором из n частиц системы m частиц находятся в одном из возможных (благоприятном) микросостояний;

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

$q = 1 - p$ — вероятность, с которой каждая частица находится во втором из возможных (неблагоприятном) состоянии (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 системы $(m, n-m)$, вероятность каждого из которых равна $p^m q^{n-m}$.

Биномиальный закон применим для случайных величин:

а) идентичных,

б) независимых,

в) не зависящих от времени,

г) которые могут быть разделены относительно m-макропараметра на две категории значений, условно называемых благоприятными и неблагоприятными.

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

$$\langle m \rangle = np\,, \tag{2.11}$$

дисперсия макропараметра

$$\sigma_m^2 = \left\langle (\Delta m)^2 \right\rangle = npq \tag{2.12}$$

и стандартное отклонение макропараметра от его среднего значения

$$\sigma_m = \sqrt{npq}\,. \tag{2.13}$$

Непрерывная случайная величина. Функция плотности вероятности.

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

$$\mathrm{d}P(x, x + \mathrm{d}x) = f(x)\mathrm{d}x\,.$$

Функция $f(x)$ описывает распределение случайной величины и называется *функцией плотности вероятности*. Она равна отношению вероятности $\mathrm{d}P(x, x + \mathrm{d}x)$ к величине $\mathrm{d}x$:

$$f(x) = \frac{\mathrm{d}P(x, x + \mathrm{d}x)}{\mathrm{d}x}\,. \tag{2.14}$$

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

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

2. Условие нормировки для функции плотности вероятности (2.14):

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\,\mathrm{dx} = 1\,. \tag{2.15}$$

Вычисление средних значений $\langle \varphi(x) \rangle$ функции $\varphi(x)$ от непрерывной случайной величины x, характеризуемой функцией плотности вероятности $f(x)$, проводится по аналогии с (2.4):

$$\langle \varphi(x) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(x) f(x)\,\mathrm{d}x\,. \tag{2.16}$$

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 $\mathrm{d}P_x(x, x+\mathrm{d}x) = f(x)\mathrm{d}x$ того, что значение случайной величины x находится в интервале $(x, x+\mathrm{d}x)$, и вероятность $\mathrm{d}P_y(\mathrm{y}, y+\mathrm{d}y) = \Psi(y)\mathrm{d}y$ того, что значение случайной величины $y = y(x)$ находится в интервале $(y, y+\mathrm{d}y)$, одинаковы:

$$\mathrm{d}P(y, y+\mathrm{d}y) = \mathrm{d}P\{y(x), y(x)+\mathrm{d}y(x)\} = \mathrm{d}P(x, x+\mathrm{d}x),$$

или

$$\Psi(y)|\mathrm{d}y| = f(x)|\mathrm{d}x|.$$

Определения вероятности макросостояния.

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

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

$$\lim_{N_{\exp}\to\infty} \nu(m) = \lim_{N_{\exp}\to\infty} \frac{N(m)}{N_{\exp}} = P(m);$$

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

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

2). *Эмпирическая вероятность m-макросостояния* для системы, состояние которой непрерывно изменяется со временем (*временная вероятность*) — это предел отношения времени $t(m)$ пребывания системы в m-макросостоянии ко времени наблюдения $T_{\exp}$ при $T_{\exp} \to \infty$:

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

3). *Статистическая вероятность* — это 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 временно́е определения вероятностей совпадают, а усреднение случайной величины по времени за время наблюдения $t_{\exp} \to \infty$ тождественно усреднению случайной величины по ансамблю, содержащему $N_{\exp} \to \infty$ идентичных статистических систем:

$$\mathrm{d}P(x, x+\mathrm{d}x) = \lim_{N_{\exp}\to\infty} \frac{N(x, x+\mathrm{d}x)}{N_{\exp}} = \widetilde{P}(x, x+\mathrm{d}x) = \lim_{t_{\exp}\to\infty} \frac{t(x, x+\mathrm{d}x)}{t_{\exp}} .$$

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

2.2. Задачи с решениями

Задача 2.2.1. Четыре $(n = 4)$ одинаковые монеты одновременно подбрасываются и падают либо «орлом» (о), либо решкой (r) 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 случайным событием. Суммарное число m решек в системе (макропараметр системы), состоящей из четырех монет, 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 2.1

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

Проделаем 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. 2.1 представлены данные опытов $N_{\text{exp}} = 20$ студентов. В таблице 2.2 обобщены опыты $N_{\text{exp}} = 10$ первых студентов, в табл. 2.3 — опыты всех $N_{\text{exp}} = 20$ студентов.

Таблица 2.2

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 2.3

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

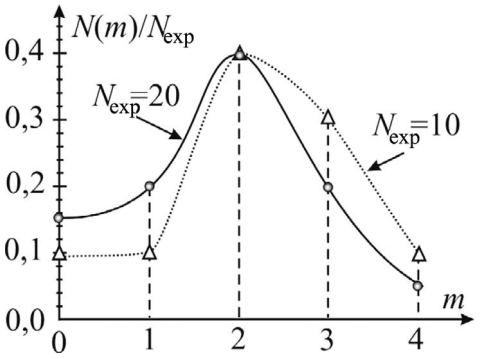


Рис. 2.1. Зависимости частот $\nu(m) = N(m)/N_{\text{exp}}$ появления *m* решек в N_{exp} опытах от *m* при $N_{\text{exp}} = 10$ и $N_{\text{exp}} = 20$.

На рис. 2.1 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 решек 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: $\lim\limits_{N_{\text{exp}}\to\infty} \nu(m) = \lim\limits_{N_{\text{exp}}\to\infty} \dfrac{N(m)}{N_{\text{exp}}} = P(m)$.

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 вероятностей, 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. 2.4 отражено полное описание случайной величины.

Таблица 2.4

Состояния, значения и вероятности случайной величины

Значения величин и вероятности	Номер состояния, i	
	1	2
Доступные состояния случайной величины	r — «решка»	o — «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 2.5

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	*o o o o*	0	$\Gamma(4,0)=C_4^0=1$	$1/16=0,0625$
2	*r o o o*	1	$\Gamma(4,1)=C_4^1=4$	$4/16=0,25$
3	*o r o o*			
4	*o o r o*			
5	*o o o r*			
6	*r r o o*	2	$\Gamma(4,2)=C_4^2=6$	$6/16=0,375$
7	*r o r o*			
8	*r o o r*			
9	*o r r o*			
10	*o r o r*			
11	*o o r r*			
12	*r r r o*	3	$\Gamma(4,3)=C_4^3=4$	$4/16=0,25$
13	*r r o r*			
14	*r o r r*			
15	*o 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. 2.5).

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

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

Действительно,

для $n = 1$ $\quad \Gamma_0(o + r) = 2$,

для $n = 2$ $\quad \Gamma_0(o + r)\cdot(o + r) = (oo) + (or) + (ro) + (rr) = 2^2 = 4$,

для $n = 3$ $\quad \Gamma_0(o + r)\cdot(o + r)\cdot(o + r) = 2^3 = 8$,

……

для любого n $\Gamma_0([0 + r]^n) = 2^n$.

Вероятность каждого записанного в табл. 2.5 s-го микросостояния определяется на основании постулата (2.1), 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:

$$\Gamma(n,m) = C_n^m . \tag{2.17}$$

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

$$P(n,m) = \frac{\Gamma(n,m)}{\Gamma_0} = \frac{C_n^m}{2^n} = \frac{n!}{2^n\, m!(n-m)!} . \tag{2.18}$$

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. 2.2 для $n = 4$ (*а*) и $n = 10$ (*б*) в двух вариантах изображения.

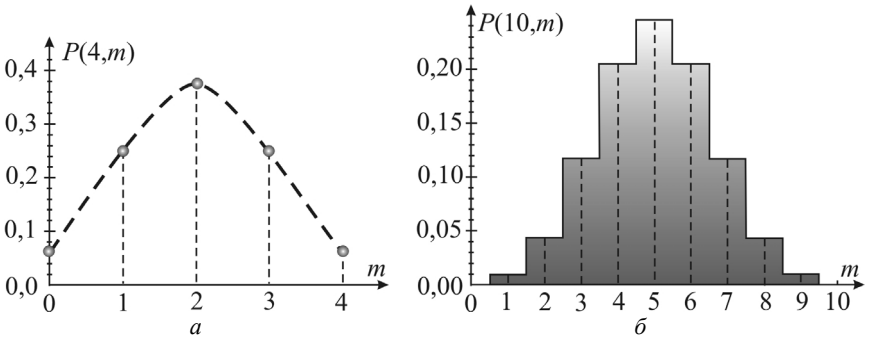


Рис. 2.2. Гистограмма частотной вероятности $P(n,m)$ в зависимости от значения макропараметра m: (*а*) — для $n = 4$; (*б*) — для $n = 10$.

Закон распределения числа «решек» является биномиальным законом, принимающим конкретный вид (2.18) 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. 2.5) и гистограммы (рис. 2.2).

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

$$m_{mp} = 2 .$$

Используя (2.6), для среднего числа «решек» $\langle m \rangle$ при бросании четырех монет получаем:

$$\langle m \rangle = \sum_{m=0}^{4} m \cdot P(m) = 0 \cdot \frac{1}{16} + 1 \cdot \frac{4}{16} + 2 \cdot \frac{6}{16} + 3 \cdot \frac{4}{16} + 4 \cdot \frac{1}{16} = 2 . \quad (2.19)$$

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 (2.7):

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

и используя (2.8), 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.2.4) 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 $\langle u_i^2 \rangle$:

$$\langle m \rangle = \left\langle \sum_{j=1}^{n} u_{ij} \right\rangle = \sum_{j=1}^{n} \langle u_{ij} \rangle, \tag{2.20}$$

$$\langle m^2 \rangle = \left\langle \left(\sum_{j=1}^{n} u_{ij} \right)^2 \right\rangle = \left\langle \sum_{j=1}^{n} u_{ij}^2 \right\rangle + \left\langle \underbrace{\sum_{j \neq k}^{n}}_{n(n-1)} u_{ij} u_{ik} \right\rangle. \tag{2.21}$$

Второе слагаемое в (2.21) 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 (2.20) и (2.21):

$$\langle m \rangle = \sum_{j=1}^{n} \langle u_{ij} \rangle = n \cdot \langle u_i \rangle, \tag{2.22}$$

$$\left\langle m^2 \right\rangle = \sum_{j=1}^{n} \left\langle u_{ij}^2 \right\rangle + \sum_{k \neq j}^{n} \left\langle u_{ij} u_{jk} \right\rangle = n \left\langle u_i^2 \right\rangle + n(n-1) \left\langle u_i \right\rangle^2 . \qquad (2.23)$$

С учетом (2.22) и (2.23) для σ_m^2 имеем:

$$\sigma_m^2 = \left\langle m^2 \right\rangle - \left\langle m \right\rangle^2 = n \left(\left\langle u_i^2 \right\rangle - \left\langle u_i \right\rangle^2 \right). \qquad (2.24)$$

Вычисления средних значений $\left\langle u_i \right\rangle$ и $\left\langle u_i^2 \right\rangle$ для отдельной случайной величины, проводим по формулам (2.6) и (2.7):

$$\left\langle u_i \right\rangle = \sum_i u_i \cdot P(u_i) = 1 \cdot p + 0 \cdot q = p ,$$

$$\left\langle u_i^2 \right\rangle = \sum_i u_i^2 \cdot P(u_i) = 1^2 \cdot p + 0^2 \cdot q = p .$$

Подставляя полученные значения в (2.22) и (2.23), находим среднее значение и дисперсию макропараметра m:

$$\left\langle m \right\rangle = np , \qquad (2.25)$$

$$\sigma_m^2 = \left\langle (\Delta m)^2 \right\rangle = n \left(p - p^2 \right) = npq . \qquad (2.26)$$

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

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

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

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

$P(4,m) = \dfrac{C_4^m}{2^4} = \dfrac{4!}{m!(4-m)!} \cdot \dfrac{1}{16}$ (рис.2.2),

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

Задача 2.2.2. 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 — в неблагоприятном? И какова вероятность $P(n = 3, m = 2)$ при бросании трех кубиков получить два (любых) кубика с цифрой 5 на верхней грани?

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 2.2.3. В магазине продаются 5 отечественных и 3 импортных телевизора. Составить закон распределения случайной величины x — числа импортных из 4 случайно выбранных телевизоров.

Решение

Четыре телевизора можно выбрать следующим числом способов:

$$\Gamma_0 = C_8^4 = 70.$$

Дискретная случайная величина x_i (число импортных из 4 случайно выбранных телевизоров) может принимать значения 0, 1, 2 и 3. Если $x = 0$, то есть все телевизоры отечественные, их можно выбрать числом способов, равным

$$\Gamma(4,0) = C_3^0 \cdot C_5^4 = 1 \cdot 5 = 5,$$

с вероятностью

$$P(4,0) = \Gamma(4,0) / \Gamma_0 = 5/70 = 1/14 .$$

Если $x = 1$, т.е. один импортный телевизор и 3 отечественных, их можно выбрать числом способов, равным

$$\Gamma(4,1) = C_3^1 \cdot C_5^3 = 3 \cdot 10 = 30 ,$$

с вероятностью

$$P(4,1) = \Gamma(4,1) / \Gamma_0 = 3/7 .$$

Аналогично:

$$\Gamma(4,2) = C_3^2 \cdot C_5^2 = 30 , \; P(4,2) = \Gamma(4,2) / \Gamma_0 = 3/7 ;$$

$$\Gamma(4,3) = C_3^3 \cdot C_5^1 = 5 , \; P(4,3) = \Gamma(4,3) / \Gamma_0 = 1/14 .$$

Полученное распределение случайной величины x_i приведено в табл. 2.6.

Таблица 2.6

Доступные значения случайной величины x_i и их вероятности $p(x_i)$

x_i	0	1	2	3
$p(x_i)$	1/14	3/7	3/7	1/14

Как видно, вероятности удовлетворяют условию нормировки:

$$\sum p(x_i) = 1/14+3/7+3/7+1/14=1.$$

Ответ: закон распределения приведен в табл. 2.6.

Задача 2.2.4. N молекул идеального газа находятся в сосуде объемом W. Внутри объема W мысленно выделен объем V. Найти вероятность того, что в объеме V будет менее $n = 2$ частиц.

Решение

Молекула может находиться в объеме V с вероятностью

$$p = V / W ,$$

а вне этого объема с вероятностью

$$q = 1 - V / W .$$

Распределение молекул по частям сосуда описывается биномиальным законом распределения:

$$P(N,n) = C_N^n p^n q^{N-n} = C_N^n \left(\frac{V}{W}\right)^n \left(1 - \frac{V}{W}\right)^{N-n} .$$

Чтобы в объеме V было менее $n = 2$ молекул, в нем может находиться одна молекула или не быть молекул совсем (0 молекул). Искомая вероятность равна

$$P(n<2)=P(0)+P(1)=C_N^0 p^0 q^N + C_N^1 pq^{N-1} =$$

$$=\left(1-\frac{V}{W}\right)^N + \frac{NV}{W}\left(1-\frac{V}{W}\right)^{N-1} = \left(1-\frac{V}{W}\right)^{N-1}\left[1+\frac{(N-1)V}{W}\right].$$

Ответ: $P(n<2)=\left(1-\frac{V}{W}\right)^{N-1}\left[1+\frac{(N-1)V}{W}\right]$.

Задача 2.2.5. В объеме $2V$ находится $2N$ молекул. Во сколько раз вероятность обнаружить N молекул в выделенном объеме размером $V - V_1$ отличается от вероятности обнаружить N молекул в выделенном объеме размером V?

Решение

Молекула может находиться в объеме V с вероятностью $p = V/2V = 1/2$, вне этого объема с вероятностью $q = 1 - p = 1/2$.

Вероятность нахождения молекулы в объеме $V - V_1$ равна

$$p_1 = \frac{V-V_1}{2V} = \frac{1}{2}\left(1-\frac{V_1}{V}\right),$$

а вне этого объема —

$$q_1 = 1 - p_1 = \frac{1}{2}\left(1+\frac{V_1}{V}\right).$$

В соответствии с биномиальным распределением вероятность обнаружить N молекул в объеме V равна:

$$P(2N,N)=\frac{(2N)!}{N!N!2^{2N}},$$

а вероятность обнаружить N молекул в объеме $V - V_1$ составляет:

$$P_1(2N,N)=\frac{(2N)!}{N!N!}p_1^N q_1^N = \frac{(2N)!}{N!N!2^{2N}}\left(1-\frac{V_1}{V}\right)^N\left(1+\frac{V_1}{V}\right)^N.$$

Отношение вероятностей равно:

$$\frac{P_1(2N,N)}{P(2N,N)}=\left(1-\frac{V_1^2}{V^2}\right)^N.$$

Ответ: $\dfrac{P_1(2N,N)}{P(2N,N)} = \left(1 - \dfrac{V_1^2}{V^2}\right)^N$.

Задача 2.2.6. 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 $-0,2 \le x \le +0,2$ см.

По условию задачи плотность вероятности $f(x) = f_0 = \text{const}$ при $-0,2 \le x \le 0,2$ (рис. 2.3). Величина f_0 может быть определена из условия нормировки функции плотности вероятности:

$$\int_{-0,2}^{0,2} f_0 \mathrm{d}x = 1. \qquad (2.27)$$

Из (2.27) получаем:

$$f(x) = f_0 = 2,5. \qquad (2.28)$$

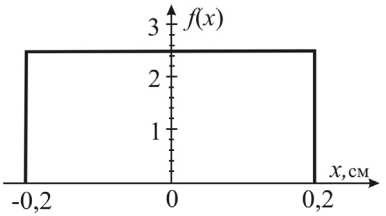


Рис. 2.3. Функция плотности вероятности отклонения расстояния между соседними метками от 1 м

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

$$y = \sum_{i=1}^{50} x_i \ . \tag{2.29}$$

По аналогии с (2.25) и (2.26) находим:

$$\langle y \rangle = n \langle x \rangle \, , \tag{2.30}$$

$$\sigma_y^2 = \left\langle (\Delta y)^2 \right\rangle = n\sigma_x^2 = n\left(\left\langle x^2 \right\rangle - \langle x \rangle^2 \right). \tag{2.31}$$

Используя функцию плотности вероятности (2.28) для случайной величины x, по формуле (2.16) находим:

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

$$\left\langle x^2 \right\rangle = \int_{-0,2}^{0,2} x^2 \cdot 2,5 \, \mathrm{d}x = 2,5 \cdot \left. \frac{x^3}{3} \right|_{-0,2}^{0,2} = \frac{1}{75} (\text{см}^2) \, .$$

Подставив полученные значения в (2.30) и (2.31), получаем:

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

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

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

Задача 2.2.7. Цена деления шкалы измерительного прибора равна 0,2. Показания прибора округляют до ближайшего целого деления. Найти вероятность того, что при отсчете будет сделана ошибка, превышающая 0,05.

Решение

Ошибку округления можно рассматривать как непрерывную случайную величину x, распределенную равномерно в интервале между двумя соседними делениями. Длина интервала, в котором заключены возможные значения x, равна 0,2. Вне этого интервала $f(x) = 0$.

Считая плотность равномерного распределения вероятностей $f(x) = f_0 = \text{const}$, находим её значение из условия нормировки:

$$\int_0^{0,2} f_0 \mathrm{d}x = 1, \qquad (2.32)$$

откуда:

$$f_0 = 1/0,2 = 5.$$

Ошибка округления превышает 0,05, если она заключена в интервале (0,05; 0,15). Искомая вероятность равна:

$$P(0,05 < x < 0,15) = \int_{0,05}^{0,15} f(x)\mathrm{d}x = 5 \cdot 0,1 = 0,5.$$

Ответ: $P(0,05 < x < 0,15) = 0,5$.

Задача 2.2.8. 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 из интервала $0 \le \varphi \le 2\pi$. Найти плотность вероятности $\Psi(x)$ (или вероятность $\mathrm{d}P(x, x + \mathrm{d}x) = \Psi(x)\mathrm{d}x$) того, что смещение данного осциллятора в момент времени t находится в интервале значений $(x, x + \mathrm{d}x)$.

Решение

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

1-й способ вычисления плотности вероятности $\Psi(x)$ основан на *частотном определении вероятности* Рассмотрим большое число $N \to \infty$ идентичных осцилляторов (ансамбль осцилляторов), имеющих разные начальные фазы колебаний. Зафиксируем некоторый момент времени *t*. В качестве случайной величины будем рассматривать начальную фазу φ.

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

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

откуда

$$f(\varphi) = f_0 = \frac{1}{2\pi}. \qquad (2.33)$$

Необходимо определить плотность вероятности $\Psi(x)$ другой случайной величины x, функционально связанной с величиной φ зависимостью $x = A\cos(\omega t + \varphi)$. При связи величин x и φ осцилляторы с координатами в интервале, например, $(x_1, x_1 + \mathrm{d}x)$ имеют начальные фазы в интервалах $(\varphi_1, \varphi_1 + \mathrm{d}\varphi)$ или $(\varphi_2, \varphi_2 + \mathrm{d}\varphi)$ (см. рис. 2.4). Следовательно, количество осцилляторов $N(x, x + \mathrm{d}x)$, имеющих смещение в интервале $(x, x + \mathrm{d}x)$ — это, в то же время, есть количество осцилляторов $N(\varphi, \varphi + \mathrm{d}\varphi)$, имеющих значение фазы φ в диапазоне $(\varphi, \varphi + \mathrm{d}\varphi)$, определяемом соотношением $x = A\cos(\omega t + \varphi)$.

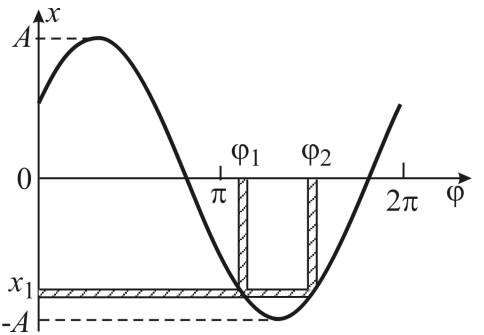


Рис. 2.4. Смещения осцилляторов в зависимости от их начальной фазы в некоторый фиксированный момент времени.

По определению вероятность того, что осцилляторы имеют смещение в интервале $(x, x + \mathrm{d}x)$, равна:

$$\mathrm{d}P(x, x + \mathrm{d}x) = \Psi(x)\mathrm{d}x = \lim_{N\to\infty} \frac{N(x, x + \mathrm{d}x)}{N} =$$

$$= \lim_{N\to\infty} \frac{N(\varphi, \varphi + \mathrm{d}\varphi)}{N} = f(\varphi)\mathrm{d}\varphi,$$

где $\Psi(x)$ и $f(\varphi)$ — плотности вероятности для случайных величин x и φ.

Поскольку в данной задаче функциональная зависимость $x(\varphi)$ немонотонна, то в области определения φ ($0 \le \varphi \le 2\pi$) получаем:

$$\Psi(x_1)|\mathrm{d}x| = f(\varphi_1)|\mathrm{d}\varphi| + f(\varphi_2)|\mathrm{d}\varphi| . \qquad (2.34)$$

В связи с тем, что вероятности, входящие в формулы, не могут быть отрицательными, у дифференциалов $\mathrm{d}x$ и $\mathrm{d}\varphi$ поставлены знаки модулей.

Учитывая, что

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

получаем:

$$\Psi(x)|\mathrm{d}x| = 2f(\varphi)|\mathrm{d}\varphi| . \qquad (2.35)$$

В соответствии с (2.35):

$$\Psi(x) = 2f(\varphi)\frac{|\mathrm{d}\varphi|}{|\mathrm{d}x|} = \frac{2f(\varphi)}{|\mathrm{d}x|/|\mathrm{d}\varphi|} = \frac{1}{\pi\sqrt{A^2 - x^2}} , \qquad (2.36)$$

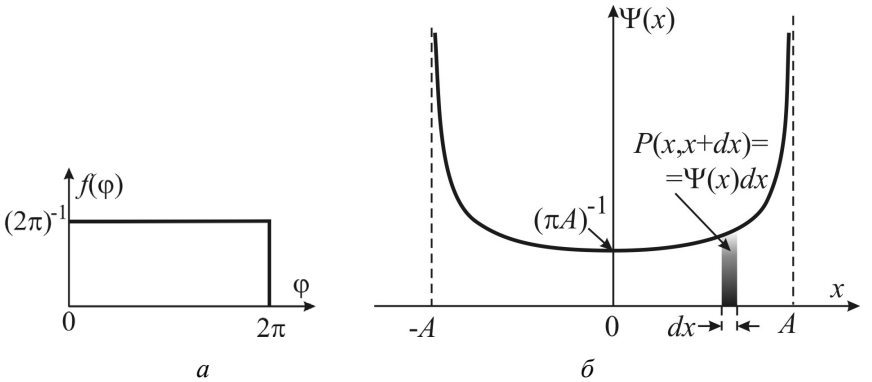


Рис. 2.5. Распределения начальных фаз $f(\varphi)$ (*а*) и смещений осцилляторов $\Psi(x)$ (*б*).

где учтено, что

$$\left|\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}\varphi}\right| = A|\sin(\omega t + \varphi)| = A\sqrt{1 - \cos^2(\omega t + \varphi)} = \sqrt{A^2 - x^2} .$$

Таким образом, две случайные величины x и φ, связанные друг с другом функциональной зависимостью $x = A\cos(\omega t + \varphi)$, имеют разные плотности вероятности (рис. 2.5 *а*,*б*).

2-й способ. Рассмотрим один осциллятор в течение длитель-

ного времени $t \to \infty$. Начальная фаза этого осциллятора $\varphi = \text{const}$, но значение ее неизвестно (и может быть с равной вероятностью любым из интервала $0 \le \varphi \le 2\pi$).

Этот способ вычисления плотности вероятности $\Psi(x)$ основан на *временно́м определении вероятности*. Вероятность того, что в данный момент времени осциллятор имеет координату в интервале $(x, x + \mathrm{d}x)$, по определению равна:

$$\mathrm{d}\widetilde{P}_j = \widetilde{\Psi}(x)\mathrm{d}x = \lim_{t_{\exp} \to \infty} \frac{t(x, x + \mathrm{d}x)}{t_{\exp}}. \qquad (2.37)$$

Учитывая периодичность движения осциллятора, весь временной интервал наблюдения $t_{\exp}$ можно разбить на k периодов T_0: $t_{\exp} = kT_0$. В течение одного периода значение случайной величины оказывается в интервале $(x, x + |\mathrm{d}x|)$ дважды: в течение времени $|\mathrm{d}t_1|$ при прямом движении и $|\mathrm{d}t_2| = |\mathrm{d}t_1|$ при обратном движении. Следовательно,

$$\widetilde{\Psi}(x)\mathrm{d}x = \lim_{t_{\exp} \to \infty} \frac{t(x, x + \mathrm{d}x)}{t_{\exp}} = \lim_{k \to \infty} \frac{k\left(|\mathrm{d}t_1| + |\mathrm{d}t_2|\right)}{kT_0} = \frac{2|\mathrm{d}t|}{T_0}, \qquad (2.38)$$

откуда находим:

$$\widetilde{\Psi}(x) = \frac{2}{T_0}\left|\frac{\mathrm{d}t}{\mathrm{d}x}\right|. \qquad (2.39)$$

Поскольку задана зависимость $x(t)$, легче найти $\left|\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}\right|$:

$$\left|\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}\right| = A\omega\left|\sin(\omega t + \varphi)\right| = A\frac{2\pi}{T_0}\sqrt{1 - \left[\cos(\omega t + \phi)\right]^2} = \frac{2\pi}{T_0}\sqrt{A^2 - x^2}.$$

Подставляя полученное выражение в (2.39), окончательно получаем:

$$\widetilde{\Psi}(x) = \frac{1}{\pi\sqrt{A^2 - x^2}} = \Psi(x). \qquad (2.40)$$

Одинаковые результаты (2.36) и (2.40) решения задачи двумя способами подтверждают справедливость *эргодической гипотезы*.

Ответ: $\Psi(x) = \dfrac{1}{\pi\sqrt{A^2 - x^2}}$.

2.3. Задачи для самостоятельного решения

Задача 2.3.1. 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?

Определить 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? Найти ее численные значения для $N = 6$ и $N_1 = 0, 1, 2$.

Ответ: $\Gamma(N/2, N) = C_N^{N/2} = \dfrac{N!}{(N/2)!(N/2)!}$, $\Gamma_0 = 2^N$,

$$P(N/2, N) = \Gamma/\Gamma_0 = \frac{N!}{(N/2)!(N/2)!2^N}, \quad P(3,6) = \frac{6!}{3!3!2^6} = \frac{5}{16},$$

$$P(N_1, N) = \frac{N!}{(N_1)!(N-N_1)!2^N}, \quad P(0,6) = \frac{6!}{0!6!2^6} = \frac{1}{64} \approx 0{,}016,$$

$$P(1,6) = \frac{6!}{1!5!2^6} = \frac{3}{32} = 0{,}094,$$

$$P(2,6) = \frac{6!}{2!4!2^6} = \frac{15}{64} = 0{,}234.$$

Задача 2.3.2. Давление идеального газа при температуре $T = 300$ К равно $p = 1$ атм. В каком объеме w относительная флуктуация числа молекул газа равна $\alpha = 0{,}001$? Определить среднее число молекул в этом объеме.

Ответ: $w = \dfrac{1}{n_0\alpha^2} = \dfrac{k_\text{B}T}{p\alpha^2} \approx 0{,}04\,\text{мкм}^3 = (0{,}34\ \text{мкм})^3$,

$$N_w = n_0 w = 1/\alpha^2 = 10^6.$$

Задача 2.3.3. $N = 100$ молекул водорода находятся при температуре 300 К в сосуде кубической формы. Сторона куба $a = 1$ см. Какое вероятное время наблюдения $T_\text{н}$ требуется для появления момента, 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.

Ответ: Так как $P(0,N)=\dfrac{\tau}{T_{\text{н}}}$, где $\tau=\dfrac{a}{\langle v\rangle}=a\sqrt{\dfrac{\pi M}{8RT}}=5{,}6\cdot10^{-4}\,\text{с}$,

то $T_{\text{н}}=\tau\cdot2^{N}=\tau\cdot10^{N\ln2/\ln10}\approx5{,}6\cdot10^{26}\,\text{с}\approx2\cdot10^{19}\,\text{лет}$.

Задача 2.3.4. 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:

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

Глава 3

РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПУАССОНА И ГАУССА

3.1. Теоретический материал

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

$$P(m)=\frac{\langle m\rangle^m}{m!}e^{-\langle m\rangle}, \qquad (3.1)$$

называемому *распределением Пуассона*, при следующих трех условиях:

1) число частиц (случайных величин) $N>>1$ (в пределе $N\to\infty$);

2) вероятность p реализации благоприятного события для одной случайной величины очень мала: $p<<1$;

3) $Np=\text{const}$. (3.2)

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

Характерной особенностью распределения Пуассона (3.1) является его зависимость от среднего значения m-макропараметра $\langle m\rangle=Np$. Оно не зависит ни от числа опытов N, ни от вероятности p появления искомой случайной величины в каждом отдельном опыте, как в случае биномиального распределения.

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

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

$$P_{\mathrm{G}}(m)=\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}e^{-\frac{(m-\langle m\rangle)^2}{2\sigma^2}}, \tag{3.3}$$

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

Распределение Гаусса применяется при следующих условиях:

1) число частиц (случайных величин) $N>>1$ (в пределе $N\to\infty$);

2) значения макропараметра m близки к $\langle m\rangle$ (находятся в области приблизительно $\langle m\rangle\pm\sigma$);

3) «шаг» изменения макропараметра m мал: $\Delta m<<\sigma$.

В этом случае биномиальное распределение $P(m)$ заменяется непрерывной (так как $\Delta m<<\sigma$) экспоненциальной функцией Гаусса $P_{\mathrm{G}}(m)$. Распределение Гаусса $P_{\mathrm{G}}(m)$ хорошо описывает максимум биномиального распределения $P(m)$, причем вероятность $\mathrm{d}P(m)=P_{\mathrm{G}}(m)\,\mathrm{d}m$. «Крылья» распределения, соответствующие значениям m, для которых $P_{\mathrm{G}}(m)<<P_{\mathrm{G}}(\langle m\rangle)$, несколько отличаются от формы биномиального распределения.

3.2. Задачи с решениями

Задача 3.2.1. 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 $(N>>1)$. По условию задачи вероятность выигрыша в одном испытании равна

$$p=\frac{1}{1\,000}<<1. \tag{3.4}$$

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

$$\langle m_1\rangle = Np = 100/1000 = 0{,}1 << N. \tag{3.5}$$

При таких условиях для определения вероятности $P(m)$ произвольного числа m выигрышных билетов применимо распределение Пуассона (3.1), которое при $\langle m_1 \rangle = 0{,}1$ принимает вид:

$$P(m) = \frac{0{,}1^m}{m!} e^{-0{,}1} . \qquad (3.6)$$

Расчет вероятностей по формуле (3.6) дает:

отсутствие выигрыша $m = 0$: $P(0) \approx 0{,}9048$;

выигрыш одного билета $m = 1$: $P(1) \approx 0{,}0905$;

выигрыш двух билетов $m = 2$: $P(2) \approx 0{,}0045$;

выигрыш трех билетов $m = 3$: $P(3) \approx 0{,}0002$.

Вероятность хоть что-нибудь выиграть

$$P(m \geq 1) = 1 - P(0) = 1 - 0{,}9048 = 0{,}0952 \qquad (3.7)$$

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.

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

$$P(m) = \frac{1}{m!} e^{-1} . \qquad (3.8)$$

При этом вероятность хоть что-нибудь выиграть:
$P(m \geq 1) = 1 - P(0) = 1 - 1/e \approx 0{,}63$.

Ответ: 1) 0,0952; 2) 0,63.

Задача 3.2.2. Для продвижения своей продукции на рынок фирма раскладывает по почтовым ящикам рекламные листки. Прежний опыт работы показывает, что примерно в одном случае из 2000 следует заказ. Найти вероятность того, что при размещении 10000 рекламных листков поступит хотя бы один заказ, среднее число поступивших заказов и дисперсию числа поступивших заказов.

Решение

По условию вероятность получения заказа равна

$$p = 1/2000 = 5\cdot 10^{-4} << 1;$$

$N = 10000 >> 1$, среднее число поступивших заказов

$$\langle m \rangle = Np = 10000 \cdot 0{,}0005 = 5 << N .$$

Применимо распределение Пуассона: $P(m) = \dfrac{5^m}{m!} e^{-5}$.

Вероятность того, что при размещении 10000 рекламных листков поступит хотя бы один заказ, находим, используя условие нормировки вероятностей:

$$P(m \geq 1) = 1 - P(0) = 1 - \frac{5^0}{0!} e^{-5} \approx 1 - 0{,}007 \approx 0{,}993 .$$

Дисперсию числа поступивших заказов находим по формуле для биномиального распределения с учетом того, что $q \approx 1$:

$$\sigma_m^2 = Npq \approx \langle m \rangle = 5.$$

Ответ: $p = 5\cdot 10^{-4}$; $\langle m \rangle = Np = 5$; $\sigma_m^2 = Npq \approx \langle m \rangle = 5$;

$$P(m \geq 1) = 1 - P(0) \approx 0{,}993 \text{, где } P(m) = \frac{5^m}{m!} e^{-5} .$$

Задача 3.2.3. Радиоактивный источник испускает α-частицы, которые регистрируются со средней частотой 24 частицы в минуту ($\nu = 0{,}4$ частиц в секунду). Какова вероятность зарегистрировать точно m частиц за время $\tau = 10\,\text{с}$?

Решение

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

кания частицы за Δt была очень мала. Учитывая, что в среднем за время $(1/\nu)$ секунды испускается 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

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

При этом среднее значение m -макропараметра:

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

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

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

Следовательно, применимо распределение Пуассона (3.1), которое при $\langle m \rangle = 4$ принимает вид:

$$P(m) = \frac{4^m e^{-4}}{m!}. \qquad (3.9)$$

Заметим, что вероятность (3.9) 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.

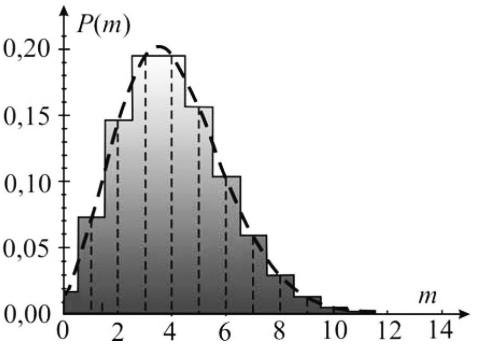


Рис. 3.1. Гистограмма дискретного распределения Пуассона для $\langle m \rangle = 4$.

Результаты вычисления $P(m)$ с помощью распределения Пуассона (3.9) и для сравнения по формуле (2.10) для биномиального распределения приведены в табл. 3.1.

На рис. 3.1 изображена гистограмма дискретного распределения Пуассона для $\langle m \rangle = 4$.

Таблица 3.1.

Значения вероятностей, вычисленные с помощью распределения Пуассона $P_{\mathrm{P}}(m)$ и биноминального распределения $P_{\mathrm{B}}(m)$, и относительные отличия этих величин $\dfrac{P_{\mathrm{P}}(m)-P_{\mathrm{B}}(m)}{P_{\mathrm{B}}(m)}$ (в %)

m	$P_{\mathrm{P}}(m)$	$P_{\mathrm{B}}(m)$	$\dfrac{P_{\mathrm{P}}(m)-P_{\mathrm{B}}(m)}{P_{\mathrm{B}}(m)}\times 100\%$
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
	$\sum_{m=0}^{10} P_{\mathrm{P}}(m)=0,9972$	$\sum_{m=0}^{10} P_{\mathrm{B}}(m)=0,9976$	

Ответ: $P(m)=\dfrac{4^m e^{-4}}{m!}$ (см. рис. 3.1).

Задача 3.2.4. Используя условия **задачи 3.2.3**, определить:

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;

2) одинаковы ли вероятности P_1 — за $\tau_1=5\,\mathrm{c}$ зарегистрировать одну частицу и P_2 — за $\tau_2=10\,\mathrm{c}$ зарегистрировать две частицы;

3) одинаковы ли вероятности P_1 — за $\tau_1=5\,\mathrm{c}$ зарегистрировать среднее значение m-макропараметра $\langle m\rangle_1=\nu\tau_1=2$ частицы и за $\tau_2=10\,\mathrm{c}$ зарегистрировать среднее значение m-макропараметра $\langle m\rangle_2=\nu\tau_2=4$ частицы.

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

Решение

Для решения воспользуемся распределением Пуассона:

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

1). Подставляя $m_1 = \langle m \rangle - 1$ и $m_2 = \langle m \rangle + 1$ в эту формулу, убеждаемся, что $P(\langle m \rangle - 1) > P(\langle m \rangle + 1)$, т.е. наблюдается несимметричность распределения относительно среднего значения.

2). Определяем средние числа зарегистрированных частиц:

$$\text{за } \tau_1 = 5\,\text{с} \quad \langle m_1 \rangle = \nu\tau_1 = 2;$$

$$\text{за } \tau_2 = 10\,\text{с} \quad \langle m_2 \rangle = \nu\tau_2 = 4.$$

Вероятности зарегистрировать требуемое число частиц за указанное время составляют:

$$P_1 = P(1, \langle m_1 \rangle) = 2e^{-2} = 0{,}2707;$$

$$P_2 = P(2, \langle m_2 \rangle) = 4e^{-4} = 0{,}1465.$$

Следовательно, $P_1 > P_2$.

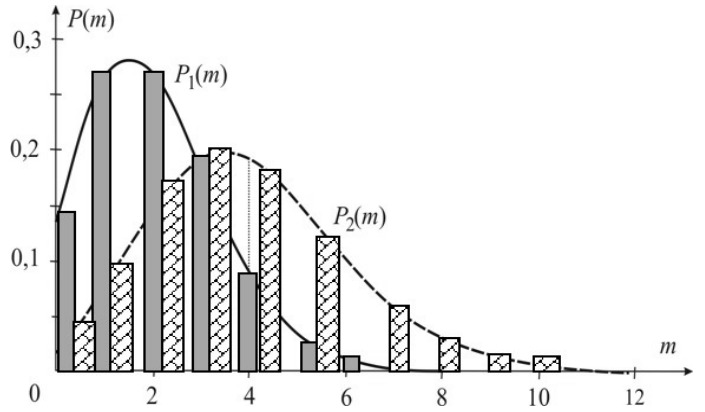


Рис. 3.2. $P(m)$ имеет максимум вблизи $\langle m \rangle$, величина которого уменьшается с ростом $\langle m \rangle$, так как растет область значений m, для которых $P(m)$ заметно отличается от нуля, а по условию нормировки $\sum_m P(m) = 1$.

3). Искомые вероятности составляют:

$$P_1 = P(2, \langle m_1 \rangle = 2) = 2e^{-2} = 0{,}2707;$$

$$P_2 = P(4, \langle m_2 \rangle = 4) = 0{,}1954 .$$

Видно, что $P_1 > P_2$.

4). См. рис. 3.2.

Ответ: 1) $P(\langle m \rangle - 1) > P(\langle m \rangle + 1)$; 2) $P_1 > P_2$; 3) $P_1 > P_2$;

4) см. рис. 3.2.

Задача 3.2.5. В закрытом сосуде объемом $V = 1\,\text{м}^3$ при нормальных условиях (давление $p_A = 1\,\text{атм} \approx 10^5\,\text{Па}$, температура $T = 273{,}15\,\text{K}$) 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: $x, y, z, \boldsymbol{v}_x, \boldsymbol{v}_y, \boldsymbol{v}_z$. 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 $w = 1\ \text{см}^3$: $w << V$. 1) Определить 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) Определить 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: $P(\langle m \rangle - \delta) = \dfrac{P(\langle m \rangle)}{e}$?

Решение

Радиусы-векторы частиц можно разделить на две категории.

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

$$p = \frac{w}{V} . \tag{3.10}$$

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) Координаты точек частиц вне выделенного объема w. Это «неблагоприятные» значения координат, которые молекула принимает с вероятностью

$$q = 1 - p = 1 - \frac{w}{V}. \qquad (3.11)$$

По условиям задачи для определения макроскопических характеристик системы применимо биномиальное распределение:

$$P(m) = \frac{N!}{m!(N-m)!} p^m q^{N-m}, \qquad (3.12)$$

$$\langle m \rangle = Np = \frac{N}{V} w = nw, \qquad (3.13)$$

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

$$\sigma_m^2 = Npq = nw\frac{V-w}{V} \approx nw = \langle m \rangle. \qquad (3.14)$$

Используя уравнение состояния идеального газа $p_A = nk_{\text{B}}T$ (где $k_{\text{B}} = 1{,}38 \cdot 10^{-23}$ Дж / К – постоянная Больцмана), находим среднюю концентрацию молекул:

$$n = \frac{p_A}{k_{\text{B}}T} \approx 2{,}7 \cdot 10^{25}\,\text{м}^{-3}. \qquad (3.15)$$

По формуле (3.13) определяем среднее число молекул в объеме $w = 1\,\text{см}^3$:

$$\langle m \rangle = nw = 2{,}7 \cdot 10^{19} \text{ частиц} \qquad (3.16)$$

и по формуле (3.14) — стандартное отклонение от среднего $\langle m \rangle$:

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

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

$$P(0) = q^N = \left(1 - \frac{1}{10^6}\right)^{2{,}7\cdot 10^{25}} =$$

$$= \exp\ln\left[\left(1 - 10^{-6}\right)^{2{,}7\cdot 10^{25}}\right] \approx \exp\left[-2{,}7 \cdot 10^{19}\right].$$

Для получения ответа на второй вопрос задачи можно сразу воспользоваться распределением Пуассона, так как $w << V$, N велико и

$$p = \frac{w}{V} << 1, \tag{3.17}$$

$$\langle m \rangle = N\frac{w}{V} << N. \tag{3.18}$$

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 $N >> 1$ и $\Delta m << \sigma_m$, вычисление вероятностей $P(\langle m \rangle)$ и $P(\langle m \rangle - \delta)$ значительно проще выполнить, используя *распределение Гаусса* (3.3), а не биномиальное распределение.

Подставляя в распределение Гаусса

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

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

$$P_{\mathrm{G}}(\langle m \rangle) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \approx 7,7\cdot 10^{-11}. \tag{3.19}$$

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

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. 3.3):

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

Это означает, что показатель экспоненты для вероятности δ — отклонения от среднего значения равен –1:

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

откуда

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

Таким образом, если объем w покинут $\sim 10^{10}$ частиц, то вероятность такого состояния 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:

$$\frac{\delta}{\langle m\rangle}\approx\frac{\sqrt{2}\sqrt{\langle m\rangle}}{\langle m\rangle}=$$

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

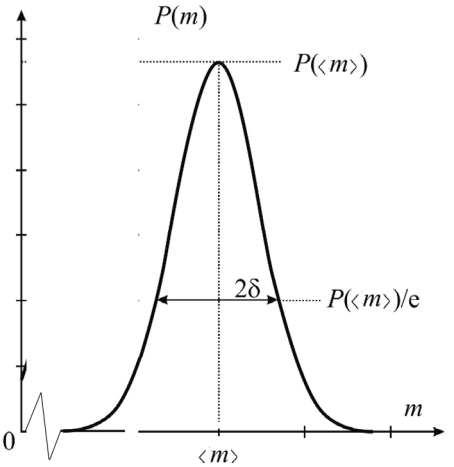


Рис. 3.3. К определению ширины распределения Гаусса.

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

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

***Ответ*:**

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

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

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

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

Задача 3.2.6. Найти концентрацию молекул идеального газа n, при которой вероятность того, что в малом объеме $V_0 = 1$ мкм^3, выделенном внутри большого объема V ($V_0 << V$), будет находиться хотя бы одна частица, была равна $p = 0{,}99$.

Решение

Вероятность нахождения молекулы в объеме V_0 равна

$$p = V_0 / V << 1 .$$

Среднее число частиц в объеме V_0 составляет:

$$\langle m \rangle = nV_0 ,$$

где n — искомая концентрация частиц.

Считая число молекул в сосуде большим, применяем распределение Пуассона:

$$P(m) = \frac{(nV_0)^m}{m!} e^{-(nV_0)} .$$

Используя условие нормировки вероятности, получаем вероятность наличия хотя бы одной частицы в указанном объеме:

$$p = 1 - P(0) = 1 - \frac{\langle m \rangle^0}{0!} \exp\left[- < m >\right] = 1 - \exp\left[-nV_0\right],$$

откуда находим искомую концентрацию частиц:

$$n = -\frac{\ln(1-p)}{V_0} = -\frac{\ln(0{,}01)}{10^{-18}} = 4{,}6 \cdot 10^{18} \text{ 1/м}^3 .$$

При данной концентрации число частиц во всем сосуде $N >> 1$, так что применение распределения Пуассона справедливо.

Ответ: $n = -\dfrac{\ln(1-p)}{V_0} = 4{,}6 \cdot 10^{18}$ 1/м^3

Задача 3.2.7. Сосуд большого объема наполнен идеальным газом при нормальных условиях. Оценить вероятность того, что в выделенном объеме $w = 10^{-6}$ м^3 этого сосуда плотность газа на $\eta = 5\%$ превышает среднюю плотность. При нормальных условиях в 1 м^3 находится число Лошмидта молекул идеального газа $N_L = 2{,}68 \cdot 10^{25}$ м$^{-3}$.

Решение

Плотность газа пропорциональна концентрации молекул: $\rho \sim n$, следовательно, в объеме w число молекул должно быть на η% больше среднего числа частиц

$$\langle m \rangle = Np = N\frac{w}{V} = N_{\mathrm{L}} w = 2{,}68 \cdot 10^{19}$$

в объемах такого размера внутри сосуда, т.е. должно равняться

$$m = \langle m \rangle (1 + 0{,}01\eta).$$

Поскольку m сравнимо с $\langle m \rangle$, а полное число частиц $N >> 1$, можно использовать распределение Гаусса

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

с $\sigma \approx \sqrt{\langle m \rangle} = \sqrt{N_{\mathrm{L}} w} \approx 5{,}2 \cdot 10^9$.

Искомая вероятность того, что в выделенном объеме плотность газа на η% превышает среднюю, равна:

$$P = \frac{1}{\sqrt{2\pi N_{\mathrm{L}} w}} \exp\left[-\frac{(0{,}01\eta \langle m \rangle)^2}{2N_{\mathrm{L}} w}\right] \approx 8 \cdot 10^{-7} e^{-3{,}4 \cdot 10^{16}} \sim 10^{-10^{16}}.$$

Как видно, вероятность такого события ничтожно мала.

Ответ: $P = \dfrac{1}{\sqrt{2\pi N_{\mathrm{L}} w}} \exp\left[-\dfrac{(0{,}01\eta \langle N_{\mathrm{L}} w \rangle)^2}{2N_{\mathrm{L}} w}\right] \sim 10^{-10^{16}}$.

Задача 3.2.8. В условиях задачи **2.2.6**, где определялась суммарная ошибка при измерении метровым бруском расстояния в 50 м, определить плотность вероятности распределения суммарной ошибки и вероятность того, что ошибка лежит в интервале $-0{,}01\text{см} < y < +0{,}01\text{см}$.

Решение

Всякое измерение неизбежно сопряжено с погрешностями. Реально наблюдаемая погрешность измерения является суммой элементарных погрешностей, вызванных многочисленными факторами, каждый из которых лишь незначительно влияет на

результат. Так как $N = 50 >> 1$, то для суммарной ошибки $y = \sum_i^N x_i$ можно воспользоваться *центральной предельной теоремой*, согласно которой сумма бесконечно большого числа (реально $N > 20 \div 30$) независимых случайных величин с любыми распределениями имеет ***нормальное распределение***.

Следовательно, случайная величина $y = \sum_i^N x_i$ подчиняется нормальному распределению Гаусса с $\langle y \rangle = 0$ и плотностью вероятности:

$$f_{\mathrm{G}}(y) = Ce^{-\frac{y^2}{2\sigma^2}}. \tag{3.20}$$

Константа C находится из условия нормировки: $\int_{-\infty}^{\infty} f_{\mathrm{G}}(y)\mathrm{d}y = 1$.

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, подчиняющейся распределению Гаусса, в интервалы $-\sigma \le y \le +\sigma$, $-2\sigma \le y \le +2\sigma$ и $-3\sigma \le y \le +3\sigma$ находятся с использованием интеграла вероятностей (см. **Приложение П1**):

$$\int_{-\sigma}^{\sigma} f_{\mathrm{G}}(y)\mathrm{d}y = \int_{-\sigma}^{\sigma} \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{y^2}{2\sigma^2}} \mathrm{d}y = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_0^1 e^{-t^2/2} \mathrm{d}t = 2\Phi(1) \approx 0{,}68,$$

$$\int_{-2\sigma}^{2\sigma} f_{\mathrm{G}}(y)\mathrm{d}y = \int_{-2\sigma}^{2\sigma} \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{y^2}{2\sigma^2}} \mathrm{d}y = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_0^2 e^{-t^2/2} \mathrm{d}t = 2\Phi(2) \approx 0{,}95,$$

$$\int_{-3\sigma}^{3\sigma} f_{\mathrm{G}}(y)\mathrm{d}y = \int_{-3\sigma}^{3\sigma} \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{y^2}{2\sigma^2}} \mathrm{d}y = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_0^3 e^{-t^2/2} \mathrm{d}t = 2\Phi(3) \approx 0{,}9972.$$

Используя значение дисперсии случайной величины y, полученной в задаче **2.2.6**, $\sigma_y = \sqrt{\frac{2}{3}} \approx 0{,}8$ см, для плотности распреде-

ления ошибки, измеряемой в сантиметрах, получаем формулу:

$$f_{\mathrm{G}}(y) = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} e^{-\frac{3y^2}{4}}. \qquad (3.21)$$

График функции $f_{\mathrm{G}}(y)$ приведен на рис. 3.4.

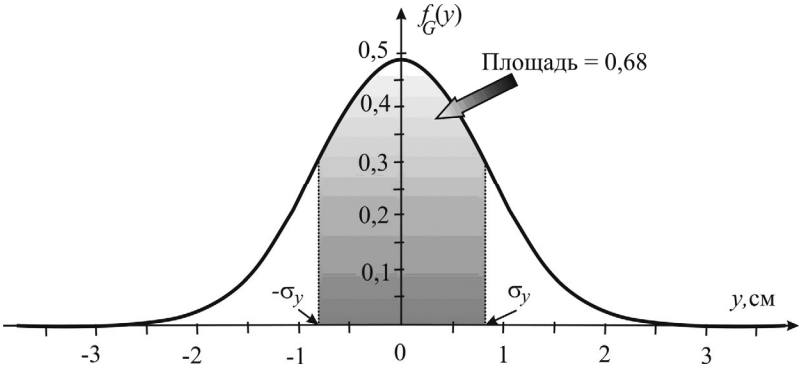


Рис. 3.4. График функции плотности вероятности $f_{\mathrm{G}}(y)$ для случайной величины y, являющейся суммарной ошибкой при 50-кратной укладке метровой линейки. Среднее значение ошибки $\langle y \rangle = 0$, дисперсия $\sigma^2 = 2/3$ см^2. Площадь заштрихованной фигуры равна вероятности попадания 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 ширина интервала мала: $\Delta y = 0{,}02$ см $<< \sigma = \sqrt{2/3}$ см $\approx 0{,}82$ см, тогда

$$P_{\mathrm{G}}(\Delta y) \approx f_{\mathrm{G}}(0)\Delta y = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cdot 0{,}02 \approx 9{,}8 \cdot 10^{-3} \approx 0{,}01.$$

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

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

3.3. Задачи для самостоятельного решения

Задача 3.3.1. Нить накала вакуумной трубки испускает в среднем ν электронов в секунду. Можно считать, что испускание любого электрона не влияет на вероятность испускания последующих

электронов. Определить 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 3.3.2. Предположим, что при наборе книги в типографии опечатки совершаются случайным образом. Книга из 500 страниц содержит в среднем 500 опечаток. Вычислить вероятность того, что: 1) страница не содержит опечаток; 2) страница содержит не менее трех опечаток.

Ответ: 1) 0,37; 2) 0,08.

Глава 4

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СТАТИСТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ. ТЕМПЕРАТУРА. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПО ЭНЕРГИИ

4.1. Теоретический материал

Статистическая термодинамическая система — это система, содержащая большое (порядка числа Лошмидта $N_L \sim 10^{25}$ в м^3) число частиц и не требующая для своего описания привлечения микроскопических характеристик отдельных частиц.

Описание макроскопических термодинамических (энергетических) систем осуществляется на основе вероятностных представлений по стандартной схеме:

1. Микроскопическое состояние системы задается указанием состояний каждой частицы. Если каждая частица системы имеет f степеней свободы, то микросостояние задается значениями Nf параметров, где N — число частиц в системе.
2. Производится подсчет числа микросостояний с заданным значением макропараметра (термодинамическая вероятность макропараметра).
3. Используются статистические постулаты.
4. Вычисляются вероятности различных макросостояний статистической системы.

Изолированной называется такая система, которая не обменивается с окружающей средой ни веществом, ни энергией (в форме теплоты ($\delta Q = 0$) и работы ($\delta A = 0$)). Макроскопическое состояние изолированной системы задано, если известны значения макроскопических параметров, таких как давление, температура, химический состав системы. Если изолированная система находится в неравновесном состоянии, то со временем она переходит в состояние термодинамического равновесия.

Внешние параметры — это измеримые макроскопические параметры системы, которые влияют на движение частиц, входящих в ее состав (например, объем V и поле силы тяжести в системе идеального газа).

Число доступных состояний $\Gamma(E^*, F_{внеш})$ **изолированной системы**, имеющей при заданных внешних условиях $F_{внеш}$ энергию E^* — это число микросостояний, которыми может реализовывать-

ся данное макросостояние. Знак * будем использовать для обозначения изолированных систем.

Одно макросостояние (E^*, F_{ext}) может реализовываться в ряде микросостояний, которые называются **доступными состояниями** системы. **Степенью вырождения энергетического уровня** $g(E^*)$ (степень вырождения макросостояния с заданной энергией E^* при заданных внешних параметрах $F_{\text{внеш}}$) называется полное число микросостояний с одной и той же энергией.

Основной постулат статистической механики для изолированных систем (постулат равной априорной вероятности микросостояний).

Если изолированная система находится в состоянии термодинамического равновесия, то ее можно обнаружить с равной вероятностью в любом из доступных состояний.

Из постулата следует, что вероятность любого микросостояния с энергией E^* при заданных внешних параметрах F_{ext} равна

$$P_s(E^*, F_{\text{ext}}) = \frac{1}{\Gamma(E^*, F_{\text{ext}})}. \qquad (4.1)$$

Неизолированные (открытые) системы.

Существует два *вида взаимодействий*: тепловое и адиабатическое или механическое (см. рис. 4.1).

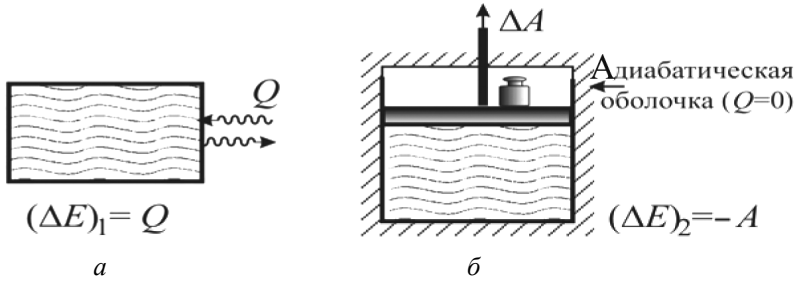


Рис. 4.1. Тепловое (*а*) и механическое (*б*) взаимодействие.

Тепловое взаимодействие — взаимодействие с обменом энергией при фиксированных внешних параметрах. Энергия, приобретенная системой при фиксированных внешних параметрах, называется ***теплом***, поглощенным системой: $\Delta E_1 = Q$.

Адиабатическое или механическое взаимодействие — обмен энергией между взаимодействующими термически изолиро-

ванными системами при изменении хотя бы одного из внешних параметров. Уменьшение средней энергии системы носит название макроскопической работы, совершенной системой: $-\Delta E_2 = A$.

В общем случае, учитывая оба вида взаимодействия, изменение энергии системы $\Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2$ запишется в виде:

$$\Delta E = \Delta Q - \Delta A \tag{4.2}$$

или в дифференциальной форме:

$$\mathrm{d}E = \delta Q - \delta A\,. \tag{4.2a}$$

Полученные соотношения выражают **первое начало термодинамики**: существуют только два способа изменения внутренней энергии dE системы*): теплообмен δQ и совершение системой работы $-\delta A$. Первое начало устанавливает различие между работой и теплотой как ***формами обмена энергией***.

Абсолютная температура в статистической термодинамике определяется в соответствии с уравнением:

$$\frac{\mathrm{d}\ln\Gamma}{\mathrm{d}E} = \frac{1}{k_{\mathrm{B}}T}\,, \tag{4.3}$$

где k_{B} — постоянная Больцмана.

Условием теплового равновесия для систем, имеющих возможность обмена энергией, является равенство их температур:

$$T_1 = T_2\,. \tag{4.4}$$

Нулевое начало термодинамики: существует функция равновесного состояния системы, называемая *температурой*. Условие теплового равновесия разных систем и частей одной системы — равенство температур во всех точках. Температура определяется только для состояний равновесия. Если задана температура T системы, то система находится в равновесном, наиболее вероятном состоянии.

Распределение Гиббса (каноническое распределение) определяет вероятность, с которой система, имеющая тепловой контакт с термостатом при температуре T, находится в одном (любом) из состояний с энергией E:

$$P_S(E) = C\exp\left(-\frac{E}{k_{\mathrm{B}}T}\right), \tag{4.5}$$

где C = const.

---

*) Внутренняя энергия включает в себя энергию всевозможных видов движений нутри системы и энергию взаимодействия всех ее частиц.

Зная эту вероятность $P_S(E)$ (индекс S от слова *state* — состояние) и степень вырождения $g(E)$ данного энергетического уровня в какой-либо термодинамической системе (число доступных состояний с заданной энергией) можно определить вероятность $P_L(E)$ (индекс L от слова *level* — уровень), с которой система может иметь данное значение энергии, называемую **вероятностью энергетического уровня** E:

$$P_L(E) = g(E)P_S(E) = Cg(E)\exp\left(-\frac{E}{k_\mathrm{B}T}\right). \qquad (4.6)$$

Заметим, что если вероятность $P_S(E)$ одного состояния (микросостояния) с энергией E для всех термодинамических систем одна и та же и задается распределением Гиббса (4.6), то вероятность энергетического уровня $P_L(E)$ с энергией E различна для различных систем из-за различной функциональной зависимости от энергии степени вырождения $g(E)$ энергетических уровней.

Распределение Гиббса применимо для любой термодинамической системы, находящейся в равновесном состоянии, в том числе для идеального газа.

Распределение Максвелла по кинетической энергии поступательного движения молекул идеального газа $\varepsilon = (1/2)mv^2$ определяет вероятность, с которой молекула идеального газа имеет значение энергии поступательного движения в интервале $(\varepsilon, \varepsilon + \mathrm{d}\varepsilon)$:

$$\mathrm{d}P_L(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{k_\mathrm{B}T}\right)^{3/2}\sqrt{\varepsilon}\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_\mathrm{B}T}\right)\mathrm{d}\varepsilon\,, \qquad (4.7)$$

и плотность вероятности:

$$f_\varepsilon(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{k_\mathrm{B}T}\right)^{3/2}\sqrt{\varepsilon}\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_\mathrm{B}T}\right). \qquad (4.8)$$

4.2. Задачи с решениями

Задача 4.2.1. Изолированная парамагнитная система состоит из N магнитных моментов (спинов) μ_0, расположенных в фиксированных точках (рис. 4.2). Каждый спин имеет только два воз-

можных состояния: магнитный момент может быть направлен либо вверх $\uparrow(+\mu_0)$, либо вниз $\downarrow(-\mu_0)$. Система находится во внешнем постоянном магнитном поле с вектором индукции **B**, направленным вверх. Полная энергия системы равна E^*. Определить число $\Gamma(E^*)$ доступных состояний системы, то есть степень вырождения уровня энергии E^*. (Энергия магнитного диполя в магнитном поле $E = -\boldsymbol{\mu}_0\mathbf{B}$.)

Решение

Если система изолирована, то ее полная энергия $E^* = \text{const}$. Поскольку система имеет только одну степень свободы, значение энергии E^* связано только с этой степенью свободы и определяется магнитным моментом **M** всей системы. Так как энергия системы постоянна,

$$E^* = -(\mathbf{MB}) = \text{const}, \tag{4.9}$$

магнитный момент **M** также не изменяется.

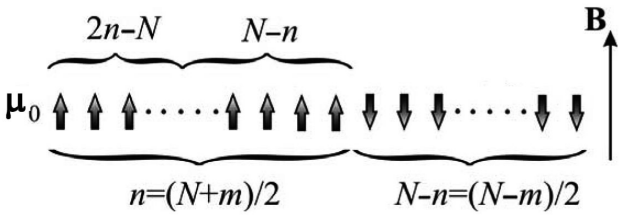


Рис. 4.2. Одно из возможных микросостояний линейной цепочки из N идентичных магнитных моментов, в котором первые n магнитных моментов сонаправлены с вектором магнитной индукции **B**, а остальные $N-n$ магнитные моменты ориентированы против направления индукции **B**.

Введем безразмерный магнитный момент $m = M/\mu_0$, где M — модуль магнитного момента **M**, тогда $E^* = -m(\boldsymbol{\mu}_0\mathbf{B})$.

Доступные состояния — это все состояния с $m = \text{const}$, т.е. с определенным числом n частиц в состоянии $\uparrow(+\mu_0)$ и $(N-n)$ частиц в состоянии $\downarrow(-\mu_0)$:

$$m = n - (N-n) = 2n - N. \tag{4.10}$$

Согласно (4.10) число магнитных моментов, направленных вверх:

$$n = \frac{(N+m)}{2}, \tag{4.11}$$

а направленных вниз:

$$n' = N - (N+m)/2 = (N-m)/2 .$$

Так как каждая случайная величина (магнитный момент одного спина) может принимать только два значения, термодинамическая вероятность такого состояния $\Gamma(E^*)$, то есть степень вырождения энергетического уровня E^*, равна:

$$\Gamma(E^*) = C_N^n = C_N^{(N+m)/2} = = C_N^{\frac{1}{2}\left(N - \frac{E^*}{\boldsymbol{\mu}_0 \mathbf{B}}\right)} . \quad (4.12)$$

В таблице 4.1 и на гистограмме (рис. 4.3) для системы из $N = 11$ магнитных моментов приведены значения числа доступных состояний $\Gamma(m)$ системы с разной энергией $E^* = = -(\mathbf{MB}) = -m\mu_0 B$, то есть с разным магнитным моментом m.

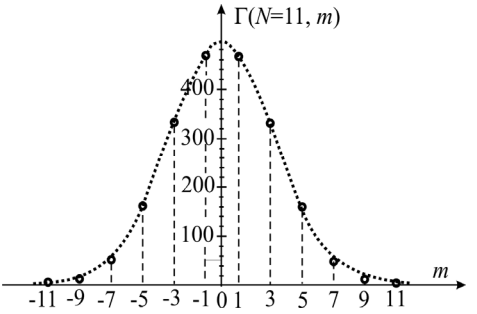


Рис. 4.3. Число доступных состояний $\Gamma(m)$ изолированной системы $N = 11$ магнитных моментов в зависимости от безразмерного магнитного момента системы $m = -E^*/(\mu_0 B)$.

Видно, что максимальной термодинамической вероятностью обладает макросостояние, для которого $\langle m \rangle = 0$.

Таблица 4.1

Значения числа состояний Γ(*m*) системы с разной *E (разным магнитным моментом)**

Спектр возможных значений магнитного момента m	Возможные значения энергии $E^* = -m\mu_0 B$	Степень вырождения энергетического. уровня с магнитным моментом m: $\Gamma(m) = C_N^{(N+m)/2}$
–11	$11\mu_0 B$	$C_{11}^0 = 1$
–9	$9\,\mu_0 B$	$C_{11}^1 = 11$
–7	$7\,\mu_0 B$	$C_{11}^2 = 55$
–5	$5\,\mu_0 B$	$C_{11}^3 = 165$
–3	$3\,\mu_0 B$	$C_{11}^4 = 330$

Спектр возможных значений магнитного момента m	Возможные значения энергии $E^* = -m\mu_0 B$	Степень вырождения энергетического. уровня с магнитным моментом m: $\Gamma(m) = C_N^{(N+m)/2}$
–1	$\mu_0 B$	$C_{11}^5 = 462$
+1	$-\mu_0 B$	$C_{11}^6 = 462$
+3	$-3\,\mu_0 B$	$C_{11}^7 = 330$
+5	$-5\,\mu_0 B$	$C_{11}^8 = 165$
+7	$-7\,\mu_0 B$	$C_{11}^9 = 55$
+9	$-9\,\mu_0 B$	$C_{11}^{10} = 11$
+11	$-11\,\mu_0 B$	$C_{11}^{11} = 1$

Ответ: $\Gamma(E^*) = C_N^{\frac{N+m}{2}} = C_N^{\frac{1}{2}\left(N - \frac{E^*}{\mu_0 B}\right)}$.

Задача 4.2.2. Система A_1 состоит из $N_1 = 4$ частиц, положение которых в пространстве фиксировано. Каждая частица обладает магнитным моментом μ, который может быть направлен либо вдоль оси OX (вверх ↑), либо — в противоположном направлении (вниз ↓). Система A_1 находится в тепловом равновесии с аналогичной системой A_2, содержащей $N_2 = 7$ таких же частиц. Совокупная система $A^* = A_1 + A_2$ изолирована и находится во внешнем магнитном поле с вектором индукции **B**, направленным вверх параллельно оси OX. В этом случае энергия частицы с магнитным моментом вверх равна $-\mu B$, а вниз — $+\mu B$. Система A^* имеет энергию $E^* = -3\mu B$. Определить:

1) вероятность $P_s(E)$ одного из состояний с энергией E для неизолированной системы A_1;

2) вероятность $P_l(E)$, с которой система A_1 имеет энергию E;

3) найти состояния и их энергию, соответствующие равновесию систем A_1 и A_2.

Решение

Задача сводится к рассмотрению микро- и макросостояний подсистемы A_1 изолированной системы A^* (см. рис. 4.4).

Изолированная совокупная система A^* содержит $N = N_1 + N_2 = 11$ частиц. Число доступных состояний такой системы было определено в **задаче 4.2.1**: (формула (4.12), где безразмерный магнитный момент системы A^* $m^* = M^*/\mu = 3$ по условию задачи):

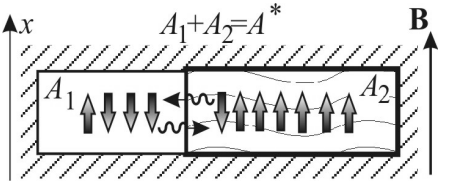


Рис. 4.4. Одно из микросостояний изолированной системы A^*, в котором система A_1 имеет магнитный момент $m_1 = -2$, а система A_2 — магнитный момент $m_2 = +5$.

$$\Gamma(E^*) = C_N^{(N+m^*)/2} = \frac{11!}{\left(\frac{11+3}{2}\right)!\left(\frac{11-3}{2}\right)!} = 330\,.$$

В соответствии с основным постулатом для изолированных систем вероятность каждого из 330 доступных микросостояний одинакова и равна

$$\frac{1}{\Gamma(E^*)} = \frac{1}{330}\,. \qquad (4.13)$$

Для удобства рассмотрения микросостояний системы A_1 составим табл. 4.2.

Таблица 4.2.

Статистическое описание системы A_1

Индекс уровня энергии системы A_1	Параметры состояния A_1		Одна из возможных конфигураций системы A^*		Т/д вероятность s-состояния A_1	Степень вырождения энергии E для A_1	Т/д вероятность уровня E для A_1
L	E_1	m	A_1	A_2	$\Gamma_S(E)$	$g(E)$	$\Gamma_L(E)$
1	$-4\mu B$	+4	↑↑↑↑	↓↓↓↓↑↑↑	$C_7^3 = 35$	$C_4^4 = 1$	35
2	$-2\mu B$	+2	↑↑↑↓	↓↓↓↑↑↑↑	$C_7^4 = 35$	$C_4^3 = 4$	140
3	0	0	↑↑↓↓	↓↓↑↑↑↑↑	$C_7^5 = 21$	$C_4^2 = 6$	126
4	$+2\mu B$	–2	↑↓↓↓	↓↑↑↑↑↑↑	$C_7^6 = 7$	$C_4^1 = 4$	28
5	$+4\mu B$	–4	↓↓↓↓	↑↑↑↑↑↑↑	$C_7^7 = 1$	$C_4^0 = 1$	1

Найдем *термодинамическую вероятность* Γ_s *s-микросостояния системы* A_1 с энергией $E = -m(\mathbf{\mu B})$, т. е. обладающей безразмерным магнитным моментом m. Она определяется числом микросостояний изолированной системы A^*, в которых у подсистемы A_1 фиксированное s-микросостояние. Например, состояние $(\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow)$ системы A_1 с магнитным моментом $m = -2$ осуществляется в семи микросостояниях изолированной системы A^*, изображенных на рис. 4.5.

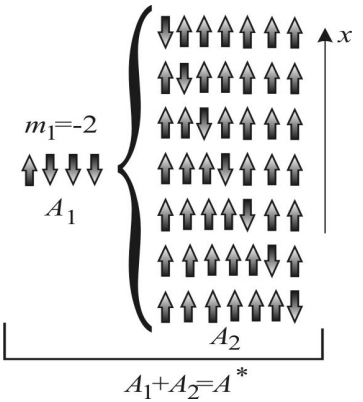


Рис. 4.5. Одно из микросостояний изолированной системы A^*, в котором система A_1 имеет магнитный момент $m_1 = -2$, а система A_2 имеет магнитный момент m_2=+5.

Видно, что эти состояния отличаются друг от друга различными микросостояниями системы A_2 из $N_2 = 7$ частиц, причем магнитный момент системы A_2 равен:

$$m_2 = m^* - m = 3 - (-2) = +5 .$$

По формулам, аналогичным формулам (4.10) – (4.12) находим, что число частиц системы A_2 с магнитными моментами вверх в рассматриваемом случае равно

$$n_2 = \frac{N_2 + m_2}{2} = \frac{7+5}{2} = 6 ,$$

а число возможных микросостояний системы A_2 с магнитным моментом m_2 составляет:

$$\Gamma_2(N_2, m_2 = 5) = C_{N_2}^{n_2} = C_7^6 = 7 .$$

Следовательно, термодинамическая вероятность состояния $(\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow)$ системы A_1 равна:

$$\Gamma_1(\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow) = \Gamma_2(N_2 = 7, m_2 = 5) = C_7^{(N_2+m_2)/2} = C_7^6 = 7 ,$$

а с учетом (4.13) вероятность этого состояния составляет:

$$P(\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow) = \Gamma_1(\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow) \cdot \frac{1}{330} = \frac{7}{330} .$$

Таким образом, *термодинамическая вероятность* Γ_s *s-микросостояния системы* A_1 с энергией E равна числу возможных микросостояний системы A_2, составляющей вместе с системой A_1 изолированную систему. В свою очередь, это число равно числу

способов, которыми могут расположиться n_2 частиц с магнитными моментами, направленными вверх, среди N_2 частиц системы A_2, т.е. рассчитывается по формуле:

$$\Gamma_s = \Gamma_s(E) = \Gamma_2(N_2, m_2) = C_{N_2}^{n_2=(N_2+m_2)/2} = C_{N_2}^{(N_2+m^*-m)/2}. \quad (4.14)$$

Другими словами, термодинамическая вероятность, с которой система A_1 находится *в одном из состояний* с безразмерным магнитным моментом m (и с соответствующей ему энергией), равна термодинамической вероятности, с которой система A_2 имеет магнитный момент $m_2 = m^* - m$.

Термодинамическая вероятность $\Gamma_s(E)$ s-микросостояния системы A_1 с энергией E (т.е. с моментом m) убывает с ростом энергии (рис. 4.6).

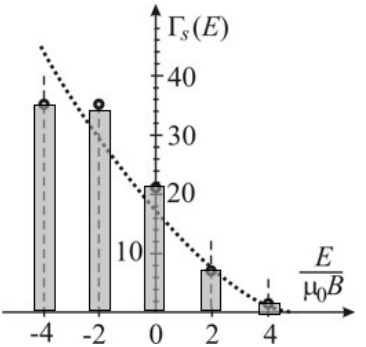


Рис. 4.6. Распределение $\Gamma_S(E)$.

Вероятность $\Gamma_s(E)$ одна и та же для любого состояния системы A_1 с одной и той же энергией E при фиксированном m. Например, состояния ↑↑↑↓, ↑↑↓↑, ↑↓↑↑, ↓↑↑↑ имеют один и тот же безразмерный магнитный момент m=+2, одну и ту же энергию $E = -2\mu_0 B$ и одну и ту же термодинамическую вероятность $\Gamma_S = 35$.

Число таких микросостояний $\Gamma_1(N_1, m)$ системы A_1 с одной и той же энергией E называется *степенью вырождения* $g(E)$ *энергетического уровня* E системы A_1.Оно равно числу способов, которыми могут расположиться n_1 частиц с магнитными моментами, направленными вверх, среди N_1 частиц системы A_1, т.е. определяется по формуле:

$$\Gamma_1(N_1, m) = C_{N_1}^{n_1=(N_1+m)/2}. \quad (4.15)$$

Например, $g(m=2) = \Gamma_1(4,3) = C_4^3 = 4$.

Термодинамическая вероятность $\Gamma_l(E)$ *энергетического уровня* E системы A_1 равна произведению термодинамической вероятности любого состояния системы A_1 с энергией E и степени вырождения энергетического уровня E:

$$\Gamma_L(E) = g(E)\,\Gamma_S(E) = \Gamma_1(N_1, m)\,\Gamma_2(N_2, m^* - m). \quad (4.16)$$

Благодаря различной степени вырождения $g(E)$ разных энергетических уровней термодинамическая вероятность $\Gamma_l(E)$ энергетического уровня, в отличие от термодинамической вероятности $\Gamma_s(E)$ состояния, имеет максимум (рис. 4.7*а*), соответствующий наиболее вероятному значению магнитного момента m, а следовательно, и наиболее вероятному значению энергии системы A_1:

$$E_{\text{нв}} = -2\mu B \quad \text{при} \quad m_{\text{нв}} = 2\,.$$

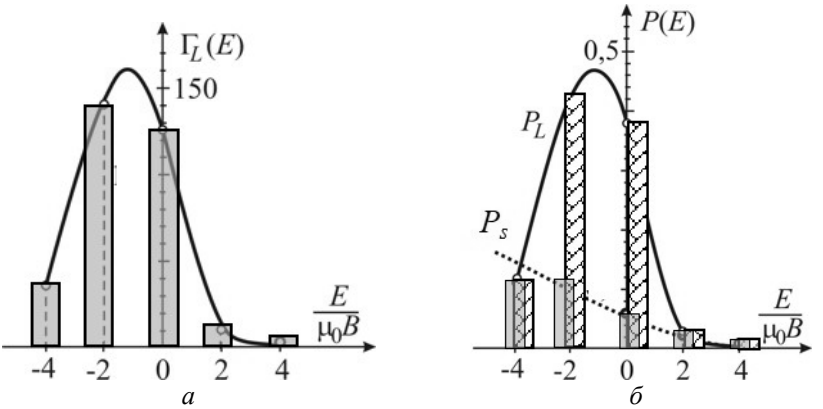


Рис. 4.7. Распределение $\Gamma_l(E)$ (*а*), $P_s(E)$ и $P_l(E)$ (*б*) для системы A_1 из 4-х магнитных моментов. Для наглядности гистограммы обведены сплошными и пунктирными линиями.

Такая энергия реализуется при ***равновесном*** распределении энергии между системами A_1 и A_2 (у системы A_1 энергия $E_{\text{нв}}$, а у системы A_2 – ($E^* - E_{\text{нв}}$)), которое осуществляется максимальным числом способов, т.е. характеризуется максимальным числом возможных состояний составной изолированной системы A^*.

В общем случае энергия равновесного состояния определяется из условия:

$$\left.\frac{\partial \Gamma(E, E^* - E)}{\partial E}\right|_{E_{\text{нв}}} = 0\,.$$

Для макроскопических систем с $N_1 >> 1$ и $N_1 << N_2$ при условии малой энергии у полной изолированной системы ($m^* << N$) этот максимум, в отличие от максимума на рис. 4.7, очень узкий и соответствует равновесной энергии $E_{\text{нв}}$. Все возможные состояния сис-

темы с энергией $E_{\text{нв}}$ являются равновесными, то есть соответствуют тепловому равновесию систем A_1 и A_2.

Следует отметить, что условие нормировки выполняется только для $P_L(E_i)$:

$$\sum_i P_L(E_i) = 1\,, \tag{4.17}$$

а чтобы записать условие нормировки для $P_S(E_i)$, следует учесть все возможные состояния системы A_1 с одной и той же энергией (степень вырождения энергетического уровня E_i системы A_1):

$$\sum_i \sum_j^{g(E_i)} P_{S_j}(E_i) = 1\,.$$

Ответ: 1) $P_S(E) = \dfrac{1}{330} C_{N_2}^{(N_2+m^*-m)/2} = \dfrac{1}{330} C_7^{(10-m)/2}$;

2) $P_L(E) = \dfrac{1}{330} C_{N_1}^{(N_1+m)/2} C_{N_2}^{(N_2+m^*-m)/2} = \dfrac{1}{330} C_4^{(4+m)/2} C_7^{(10-m)/2}$;

3) $E_{\text{равнов.}} = -2\mu B$.

Задача 4.2.3. Получить условие теплового равновесия системы A_1 с некоторой системой A_2, если вместе они составляют изолированную систему $A^* = A_1 = A_2$ (рис. 4.8) с неизменной энергией $E^* = \text{const}$.

Решение

Тепловому равновесию систем A_1 и A_2 соответствует наиболее вероятное распределение энергии E^* между системами A_1 и A_2.

Определим вероятность, с которой система A_1 имеет энергию E_1, а система A_2 — энергию $E_2 = E^* - E_1$. Пусть степень вырождения энергетического уровня E_1 у системы A_1 равна $\Gamma_1(E_1)$, а степень вырождения уровня энергии $E_2 = E^* - E_1$ у системы A_2 равна $\Gamma_2(E^* - E_1)$. Для выбранного состояния s системы A_1 (***s-микросостояние***, в котором известны состояния всех

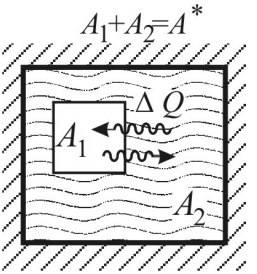


Рис. 4.8. Изолированная система A^* с энергией $E^* = \text{const}$, состоящая из двух подсистем A_1 и A_2, которые могут обмениваться энергией друг с другом.

частиц, входящих в систему A_1) с энергией E_1 число $\Gamma_2(E^* - E_1)$ равно числу возможных состояний всей изолированной системы A^*, при котором реализуется данное состояние системы A_1, то есть $\Gamma_2(E^* - E_1)$ является термодинамической вероятностью данного s-состояния с энергией E_1.

На основании постулата равной вероятности всех состояний изолированных систем вероятность выбранного s-состояния (s-микросостояния) системы A_1 с энергией E_1 равна

$$P_s(E_1) = \frac{\Gamma_2(E^* - E_1)}{\Gamma_0(E^*)}, \qquad (4.18)$$

где $\Gamma_0(E^*)$ — полное число доступных состояний системы A^* с энергией E^* (при всевозможных распределениях энергии между системами A_1 и A_2).

Поскольку число различных s-состояний, каждое из которых характеризуется энергией E_1, равно $\Gamma_1(E_1)$, то число доступных состояний $\Gamma(E_1, E^* - E_1)$ всей системы A^* с распределением энергии между системами A_1 и A_2 (E_1, $E^* - E_1$) равно:

$$\Gamma(E_1, E^* - E_1) = \Gamma_1(E_1) \cdot \Gamma_2(E^* - E_1). \qquad (4.19)$$

Величины Γ_1 и Γ_2 в (4.19) имеют следующий физический смысл:

$\Gamma_2(E^* - E_1)$ — термодинамическая вероятность любого из состояний системы A_1 с энергией E_1;

$\Gamma_1(E_1)$ — степень вырождения уровня энергии E_1;

$\Gamma(E_1, E^* - E_1)$ — термодинамическая вероятность, с которой система A_1 обладает энергией E_1, то есть *вероятность энергетического уровня* E_1, или вероятность макросостояния с энергией E_1 для системы A_1.

Используя постулат равной вероятности микросостояний, получаем вероятность E_1-уровня (макросостояния) системы A_1 с энергией E_1:

$$P_l(E_1) = \frac{\Gamma(E_1, E^* - E_1)}{\Gamma_0(E^*)}. \qquad (4.20)$$

Заметим, что для состояний системы A_2 сомножители имели бы следующую интерпретацию:

$\Gamma_2(E^* - E_1)$ — степень вырождения уровня энергии $E_2 = E^* - E_1$.

$\Gamma_1(E_1)$ — термодинамическая вероятность любого из состояний системы A_2 с энергией E_2,

$\Gamma(E_1, E^* - E_1)$ — термодинамическая вероятность, с которой система A_2 обладает энергией E_2 — *вероятность энергетического уровня* E_2, то есть вероятность макросостояния с энергией E_2 для системы A_2.

Тепловому равновесию систем A_1 и A_2 соответствует наиболее вероятное распределение энергии E^* между системами A_1 и A_2. Следовательно, у*словие энергетического (теплового) равновесия* — это условие максимума вероятности (4.19) для функции $\Gamma(E_1, E^* - E_1)$ относительно E_1:

$$\left.\frac{\mathrm{d}\Gamma\left(E_1, E^* - E_1\right)}{\mathrm{d}E_1}\right|_{\substack{\text{тепл.}\\ \text{равнов.}}} = 0. \qquad (4.21)$$

С учетом (4.19) выражение (4.21) принимает вид:

$$\Gamma_2 \frac{\mathrm{d}\Gamma_1}{\mathrm{d}E_1} + \Gamma_1 \frac{\mathrm{d}\Gamma_2}{\mathrm{d}E_1} = 0. \qquad (4.22)$$

Поскольку $\mathrm{d}E_1 = -\mathrm{d}E_2$ (так как $E_1 + E_2 = \mathrm{const}$), то при тепловом равновесии систем A_1 и A_2 получаем:

$$\Gamma_2 \frac{\mathrm{d}\Gamma_1}{\mathrm{d}E_1} = \Gamma_1 \frac{\mathrm{d}\Gamma_2}{\mathrm{d}E_2}. \qquad (4.23)$$

Разделим параметры, относящиеся к разным системам. Тогда (4.23) запишется в виде:

$$\frac{\mathrm{d}\Gamma_1}{\Gamma_1 \mathrm{d}E_1} = \frac{\mathrm{d}\Gamma_2}{\Gamma_2 \mathrm{d}E_2} \quad \rightarrow \quad \frac{\mathrm{d}(\ln\Gamma_1)}{\mathrm{d}E_1} = \frac{\mathrm{d}(\ln\Gamma_2)}{\mathrm{d}E_2}. \qquad (4.24)$$

Соотношение (4.24) означает, что скорость изменения с энергией логарифма числа доступных состояний $\frac{\mathrm{d}\ln\Gamma(E)}{\mathrm{d}E}$ для систем, находящихся в тепловом равновесии друг с другом, одинакова. Эта величина в статистической термодинамике определяется как *обратная абсолютная температура* в соответствии с уравнением:

$$\frac{\mathrm{d}\ln\Gamma}{\mathrm{d}E}=\frac{1}{k_{\mathrm{B}}T}, \tag{4.25}$$

где k_{B} — постоянная Больцмана.

Абсолютная температура является положительной величиной (понятие отрицательных температур используется для описания неравновесных систем).

Таким образом, условием теплового равновесия (4.24) для систем, имеющих возможность обмена энергией, является равенство их температур:

$$T_1=T_2. \tag{4.26}$$

Температура определяется только для состояний равновесия. Если задана температура T системы, то система находится в равновесном, наиболее вероятном состоянии.

Ответ: $T_1 = T_2$.

Задача 4.2.4. Система A_1, содержащая $N_1 >> 1$ частиц, находится в тепловом контакте с большим резервуаром — *термостатом*, число частиц в котором $N_{\mathrm{T}} >> N_1$ и температура которого T. Система A_1 и термостат совместно составляют изолированную систему A^*. Определить:

1) с какой вероятностью P_s система A_1 находится в одном из s-микросостояний с энергией E;

2) с какой вероятностью P_l система A_1 имеет энергию E.

Решение

1). Пусть термостат — это система A_{T}. Тепловой контакт систем A_1 и A_{T} обеспечивает возможность энергетического обмена между ними. В соответствии с нулевым началом термодинамики температуры систем в равновесном состоянии одинаковы: $T_1=T_2$. Поскольку система A_{T} значительно превосходит по размерам систему A_1, то любые изменения энергии системы A_1 происходят без изменения температуры термостата, которая по определению (4.25) равна:

$$\frac{\mathrm{d}\ln\Gamma_{\mathrm{T}}}{\mathrm{d}E_{\mathrm{T}}}=\frac{1}{k_{\mathrm{B}}T}. \tag{4.27}$$

Обозначая полное число доступных состояний изолированной системы A^* с энергией E^* через Γ_0, для вероятности какого-

либо состояния системы A_1 с энергией E имеем (аналогично (4.18)):

$$P_S = \frac{\Gamma_{\mathrm{T}}(E^* - E)}{\Gamma_0}. \qquad (4.28)$$

Умножая и деля правую часть равенства на число доступных состояний $\Gamma_{\mathrm{T}}(E^*)$ термостата с энергией E^*, получаем:

$$P_S = \frac{\Gamma_{\mathrm{T}}(E^* - E)}{\Gamma_0} = \frac{\Gamma_{\mathrm{T}}(E^* - E)}{\Gamma_{\mathrm{T}}(E^*)} \cdot \frac{\Gamma_{\mathrm{T}}(E^*)}{\Gamma_0}. \qquad (4.29)$$

Второй сомножитель не зависит от E, обозначим его C.

Первый сомножитель равен отношению одинаковых функций, аргументы которых отличаются на малую величину $E << E^*$ (так как $N_1 << N^*$). Разность этих функций представляла бы дифференциал функции. Поэтому, чтобы привести это отношение к дифференциалу некоторой функции, запишем его в виде экспоненты от логарифма:

$$\frac{\Gamma_{\mathrm{T}}(E^* - E)}{\Gamma_{\mathrm{T}}(E^*)} = \exp\ln\frac{\Gamma_{\mathrm{T}}(E^* - E)}{\Gamma_{\mathrm{T}}(E^*)} = \exp\left[\ln\Gamma_{\mathrm{T}}(E^* - E) - \ln\Gamma_{\mathrm{T}}(E^*)\right].$$

Полученное выражение в квадратных скобках представляет собой дифференциал от функции $\ln\Gamma_{\mathrm{T}}(E^*)$ при изменении энергии $\mathrm{d}E^* = -E$:

$$\ln\Gamma_{\mathrm{T}}(E^* - E) - \ln\Gamma_{\mathrm{T}}(E^*) \approx \frac{\mathrm{d}\left[\ln\Gamma_{\mathrm{T}}(E^*)\right]}{\mathrm{d}E^*} \cdot (-E). \qquad (4.30)$$

Учитывая определение температуры (4.25), выражение (4.30) перепишем в виде:

$$\ln\Gamma_{\mathrm{T}}(E^* - E) - \ln\Gamma_{\mathrm{T}}(E^*) = \frac{-E}{k_{\mathrm{B}}T}.$$

Таким образом, первый сомножитель в соотношении (4.29) приводится к виду:

$$\exp\ln\left[\frac{\Gamma_{\mathrm{T}}(E^* - E)}{\Gamma_{\mathrm{T}}(E^*)}\right] = \exp\left(\frac{-E}{k_{\mathrm{B}}T}\right).$$

Вероятность P_s микросостояния системы A_1 с энергией E принимает вид:

$$P_s(E) = C\exp\left(\frac{-E}{k_{\text{B}}T}\right), \qquad (4.31)$$

где C = const.

Распределение (4.31) называется ***распределением Гиббса.*** Оно применимо для любой термодинамической системы, находящейся в равновесном состоянии при температуре T.

2). *Вероятность макросостояния термодинамической системы.* Зная вероятность $P_s(E)$ и степень вырождения, т.е. есть число доступных состояний с заданной энергией $g(E)$ данного энергетического уровня в системе, можно определить вероятность $P_l(E)$, с которой система может иметь данное значение энергии — вероятность энергетического уровня E:

$$P_l(E) = g(E)P_s(E) = Cg(E)\exp\left(\frac{-E}{k_{\text{B}}T}\right). \qquad (4.32)$$

На основании распределения Гиббса строятся распределения по уровням энергии для всех термодинамических систем, включая и квантовомеханические системы.

Ответ: $P_S(E) = C\exp\left(\frac{-E}{k_{\text{B}}T}\right)$; $P_L(E) = Cg(E)\exp\left(\frac{-E}{k_{\text{B}}T}\right)$.

Задача 4.2.5. Молекулы идеального газа занимают кубический сосуд со стороной куба L.

1). Определить степень вырождения $g(E)$ энергетического уровня одной молекулы.

2). Для системы, состоящей из N молекул, определить число доступных состояний Ω_{3N} со значением энергии меньше E.

3). Получить выражение для полного числа доступных состояний $\Gamma(E,V,N)$ с энергией в интервале значений $(E, E+\mathrm{d}E)$ для изолированной системы идеального газа, состоящего из N одноатомных молекул.

Решение

1). Из квантовой механики известно, что импульс молекул в сосуде с характерным размером L может изменяться только дискретно, квантами. У микрочастиц «шаговое» изменение импульса частицы связано с ограниченностью ее перемещения в координатном пространстве. При этом минимальный «шаг» при изменении проек-

ций импульса $\boldsymbol{p}$ на оси OX, OY, OZ, направленные вдоль сторон куба, равен $\Delta p_x = \Delta p_y = \Delta p_z = \dfrac{2\pi\hbar}{L}$, где $\hbar = 1{,}05 \cdot 10^{-34}$ Дж · с — постоянная Планка (рис. 4.9).

Это означает, что при прямолинейном движении частицы вдоль оси OX ее импульс может принимать только значения, отмеченные точками на рис. 4.9 *а*.

Если частица движется в двумерном координатном пространстве, то разрешенным значениям импульса $\boldsymbol{p}_i$ на плоскости p_x-p_y соответствуют центры квадратов со стороной $2\pi\hbar / L$ (рис. 4.9 *б*).

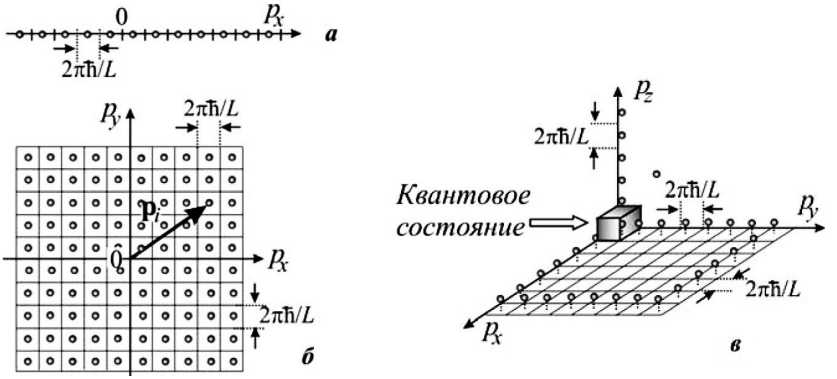


Рис. 4.9. Значения проекций импульса в одномерном (*а*), двумерном (*б*) и трехмерном (*в*) случаях (на оси OX, OY, OZ соответственно) у молекулы газа, заключенной в объеме $V = L^3$, могут принимать только дискретные значения, кратные $2\pi\hbar / L$.

При движении в трехмерном координатном пространстве разрешенным значениям импульсов соответствуют центры кубиков со сторонами $2\pi\hbar / L$ (рис. 4.9 *в*).

Таким образом, одному состоянию частицы в трехмерном пространстве импульсов соответствует кубик со стороной $2\pi\hbar / L$, объем которого равен:

$$\Delta p_x \cdot \Delta p_y \cdot \Delta p_z = \left(\frac{2\pi\hbar}{L}\right)^3. \qquad (4.33)$$

Если известен импульс $\boldsymbol{p} = (p_x,\ p_y,\ p_z)$ частицы, обладающей массой m, то известна и ее кинетическая энергия E, то есть энергетический уровень, на котором находится данная частица:

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m}. \qquad (4.34)$$

Если значения энергии частицы заключены в интервале $(E, E + \mathrm{d}E)$, то в импульсном пространстве существует множество состояний с такой энергией, отличающихся направлением импульса $\boldsymbol{p}$. Всем состояниям молекул с заданной энергией соответствует сферический слой (рис. 4.10), радиус которого p_E определяется из (4.34):

$$p_E = \sqrt{2mE}. \qquad (4.35)$$

Дифференцируя уравнение (4.35), получаем связь интервала энергии $\mathrm{d}E$ с толщиной сферического слоя $\mathrm{d}p_E$:

$$\mathrm{d}p_E = \sqrt{\frac{m}{2E}}\mathrm{d}E. \qquad (4.36)$$

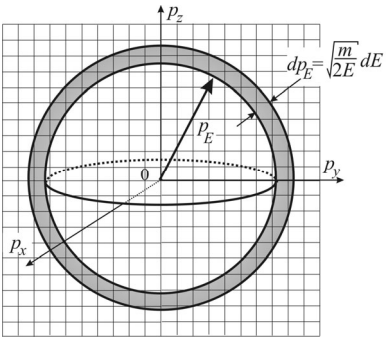


Рис. 4.10. Шаровой слой, соответствующий состояниям молекулы идеального одноатомного газа, заключенной в объеме $V = L^3$ и имеющей значение энергии в интервале $(E, E + \mathrm{d}E)$ и импульс $p_E = \sqrt{2mE}$.

Число микросостояний, характеризуемых значением энергии в интервале $(E, E + \mathrm{d}E)$, — это число Γ_1 доступных состояний одной частицы, находящейся в объеме $V = L^3$ и имеющей заданное значение энергии.

Полное число состояний с одной и той же энергией, (*степень вырождения данного энергетического уровня* $g(E)$) равно объему шарового слоя $4\pi p_E^2 \mathrm{d}p_E$, деленному на объем $(2\pi\hbar / L)^3$ одного состояния в импульсном пространстве:

$$\Gamma_1 \equiv g(E) = \frac{4\pi p_E^2 \mathrm{d}p_E}{(2\pi\hbar/L)^3} = \frac{2\pi(2m)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} V\sqrt{E}\mathrm{d}E. \qquad (4.37)$$

Число состояний $\Gamma_1 \equiv g(E)$, соответствующих одному и тому же интервалу энергий $(E, E + \mathrm{d}E)$, с ростом энергии $(E_1 \to E_2 \to E_3)$ согласно формуле (4.37) растет пропорционально $\sqrt{E}\mathrm{d}E$, несмотря на то, что в импульсном пространстве ширина $\mathrm{d}p_E \sim \mathrm{d}E / \sqrt{E}$ соответствующего сферического слоя уменьшается с ростом энергии: $\mathrm{d}p_1 > \mathrm{d}p_2 > \mathrm{d}p_3$ (см. рис. 4.11).

2). Энергия *E системы, состоящей из N молекул*, равна

$$E = \sum_{i=1}^{N} E_i ,$$

где E_i — энергия *i*-ой частицы. Состояния всех *N* частиц описываются 3*N* параметрами:

$$(p_{1x}, p_{1y}, p_{1z}, p_{2x}, p_{2y}, p_{2z}, \ldots p_{Nx}, p_{Ny}, p_{Nz}),$$

поэтому искомые состояния со значением энергии меньше *E* «находятся» внутри 3*N*-мерной сферы, радиус которой p_E в импульсном 3*N*-мерном пространстве также определяется соотношением (4.35): $p_E = \sqrt{2mE}$. Действительно, максимальное значение, которое может иметь, например, *x*-компонента первой частицы p_{1x}, определяется условием, что все проекции импульсов всех других частиц равны нулю, а также $p_{1y} = p_{1z} = 0$.

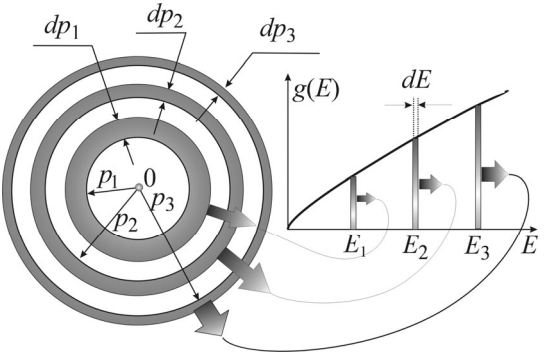


Рис. 4.11. Изменение ширины сферического слоя d*p* с ростом энергии *E* при фиксированном интервале энергий d*E*.

В *одномерном* случае число состояний Ω_1, энергия которых $\le E$, пропорционально длине интервала 2 p_E (удвоение происходит из-за учета как положительных, так и отрицательных импульсов):

$$\Omega_1 = \frac{2p_E}{2\pi\hbar / L} \sim L \cdot p_E \sim L\sqrt{E} .$$

В *двумерном* случае число состояний Ω_2 пропорционально площади круга с радиусом p_E:

$$\Omega_2 = \frac{\pi p_E^2}{(2\pi\hbar / L)^2} \sim L^2 \cdot p_E^2 \sim L^2 E .$$

В *трехмерном* случае число состояний Ω_3 пропорционально объему шара с радиусом p_E:

$$\Omega_3 = \frac{4}{3}\frac{\pi p_E^3}{(2\pi\hbar / L)^3} \sim L^3 \cdot p_E^3 = V \cdot E^{3/2} .$$

Следовательно, по аналогии можно ожидать, что в $3N$-мерном пространстве для импульсов N молекул число состояний Ω_{3N} пропорционально

$$\Omega_{3N} \sim L^{3N} \cdot p_E^{3N} = V^N \cdot E^{3N/2} . \qquad (4.38)$$

3). Определяя приращение $\mathrm{d}\Omega_{3N}$ при бесконечно малом возрастании энергии $\mathrm{d}E$ получаем число состояний, энергия которых заключена в интервале $(E, E + \mathrm{d}E)$:

$$\Gamma_{3N} = \mathrm{d}\Omega_{3N} \sim V^N E^{(3N/2)-1} \mathrm{d}E .$$

Поскольку число молекул в газе очень велико, в показателе степени у энергии можно пренебречь единицей. Тогда окончательно получаем выражение для полного числа доступных состояний $\Gamma(E, V, N)$ с энергией в интервале значений $(E, E + \mathrm{d}E)$ для изолированной системы идеального газа, состоящего из N одноатомных молекул:

$$\Gamma(E, V, N) = \mathrm{d}\Omega_{3N} \sim V^N E^{3N/2} \mathrm{d}E . \qquad (4.39)$$

Замечание. Если система находится в некотором внешнем поле и энергия частиц различна в разных точках объема: $E = E(\boldsymbol{r}_i)$, то для N частиц следует рассматривать не $3N$-мерное импульсное пространство $\{\boldsymbol{p}_i\}$, а $6N$-мерное *фазовое пространство* $\{\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{p}_i\}$ — пространство координат $\boldsymbol{r}$ и импульсов $\boldsymbol{p}$. Вероятность нахождения частицы в элементе фазового пространства можно рассматривать как вероятность, с которой частица имеет заданную энергию $E(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{r})$, соответствующую этому элементу фазового пространства.

Ответ: $\Gamma_1 \equiv g(E) = \dfrac{2\pi(2m)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} V\sqrt{E}\,\mathrm{d}E$; $\Omega_{3N} \sim V^N \cdot E^{3N/2}$;

$$\Gamma(E,V,N) \sim V^N E^{3N/2}\mathrm{d}E\,.$$

Задача 4.2.6. Молекулы идеального газа находятся в состоянии термодинамического равновесия при температуре *T*. Используя распределение Гиббса, определить:

1) вероятность и плотность вероятности $f(\varepsilon)$, с которой кинетическая энергия поступательного движения одной молекулы газа заключена в интервале значений $(\varepsilon, \varepsilon + \mathrm{d}\varepsilon)$;

2) наиболее вероятное значение кинетической энергии одной молекулы.

Решение

1). Рассмотрим одну молекулу газа как термодинамическую подсистему, находящуюся в равновесии в тепловом контакте со всеми остальными молекулами при температуре *T*. Тогда к молекуле можно применить распределение Гиббса (4.32).

Учитывая, что степень вырождения $g_1(\varepsilon)$ уровня энергии для одной частицы описывается выражением (4.37): $g_1(\varepsilon) = \Gamma_1(\varepsilon)$, получаем *вероятность, с которой одна молекула имеет значение энергии* в диапазоне $(\varepsilon, \varepsilon + \mathrm{d}\varepsilon)$:

$$\mathrm{d}P_L(\varepsilon) = Ag_1(\varepsilon)\cdot\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_\mathrm{B}T}\right) = B_1\sqrt{\varepsilon}\cdot\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_\mathrm{B}T}\right)\mathrm{d}\varepsilon\,. \quad (4.40)$$

Константу B_1 находим из условия нормировки

$$\int_0^\infty \mathrm{d}P_L(\varepsilon) = 1\,. \quad (4.41)$$

Производя замену переменной $y^2 = \dfrac{\varepsilon}{k_\mathrm{B}T}$, вычисляем интеграл:

$$\int_0^\infty \mathrm{d}P_L(\varepsilon) = B_1\int_0^\infty \sqrt{\varepsilon}\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_\mathrm{B}T}\right)\mathrm{d}\varepsilon =$$

$$= 2B_1\left(k_\mathrm{B}T\right)^{3/2}\int_0^\infty y^2\exp\left(-y^2\right)\mathrm{d}y = \frac{B_1}{2}\sqrt{\pi}\left(k_\mathrm{B}T\right)^{3/2},$$

где использовалось значение интеграла:

$$\int_0^\infty y^2 \exp\left(-y^2\right)\mathrm{d}y = \frac{1}{4}\sqrt{\pi}\,.$$

По условию нормировки:

$$\frac{B_1}{2}\sqrt{\pi}\left(k_\mathrm{B}T\right)^{3/2} = 1\,,$$

откуда

$$B_1 = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(k_\mathrm{B}T\right)^{-3/2}.$$

Вероятность, с которой молекула идеального газа имеет значение энергии в интервале $(\varepsilon, \varepsilon + \mathrm{d}\varepsilon)$, равна:

$$\mathrm{d}P_L(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(k_\mathrm{B}T\right)^{-3/2}\sqrt{\varepsilon}\,\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_\mathrm{B}T}\right)\mathrm{d}\varepsilon\,, \qquad (4.42)$$

а плотность вероятности составляет:

$$f(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(k_\mathrm{B}T\right)^{-3/2}\sqrt{\varepsilon}\,\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_\mathrm{B}T}\right). \qquad (4.43)$$

Распределение молекул идеального газа по кинетической энергии поступательного движения (4.42) называется ***распределением Максвелла по энергии***, а функция (4.43) — функцией *плотности вероятности распределения Максвелла по энергии*.

2). Используя функцию плотности вероятности (4.43), можно вычислить *наивероятнейшее значение энергии* для одной молекулы из условия $\left.\frac{\mathrm{d}f(\varepsilon)}{\mathrm{d}\varepsilon}\right|_{\varepsilon_{\text{нв}}} = 0$:

$$\frac{\mathrm{d}f(\varepsilon)}{\mathrm{d}\varepsilon} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}(k_\mathrm{B}T)^{-3/2}\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_\mathrm{B}T}\right)\left(\frac{1}{2\sqrt{\varepsilon}} - \sqrt{\varepsilon}\cdot\frac{1}{k_\mathrm{B}T}\right) = 0\,,$$

откуда

$$\varepsilon_{\text{нв}} = \frac{k_\mathrm{B}T}{2}\,. \qquad (4.44)$$

Проведем анализ зависимостей от энергии степени вырождения $\mathrm{g}(E)$, вероятности состояния $P_s(E)$ и вероятности энергетического уровня $P_L(E)$ для системы молекул идеального газа. Для этого запишем функцию плотности вероятности распределения Мак-

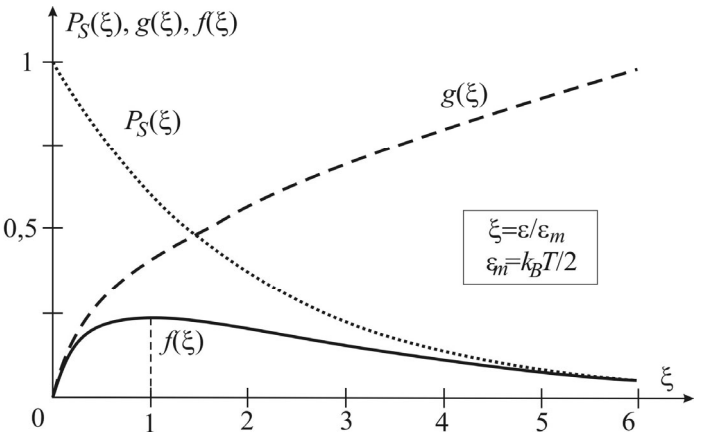


Рис. 4.12. Графики зависимостей функций (4.45)–(4.47) от безразмерного параметра $\xi = \dfrac{\varepsilon}{\varepsilon_{\text{нв}}} = \dfrac{\varepsilon}{k_{\text{B}}T/2}$.

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

$$f(\xi) = \frac{f(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}(\varepsilon / \varepsilon_{\text{нв}})} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\sqrt{\xi}\exp\left(-\frac{\xi}{2}\right). \qquad (4.45)$$

В выражении (4.45) для плотности вероятности $f(\xi)$ можно выделить два сомножителя, один из которых пропорционален степени вырождения энергетического уровня

$$g(\xi) = \sqrt{\frac{\xi}{2\pi}}, \qquad (4.46)$$

а второй пропорционален вероятности состояния с заданной энергией:

$$P_S(\xi) = \exp(-\xi/2). \qquad (4.47)$$

На рис. 4.12 приведены зависимости функций (4.45 – 4.47) от $\xi = \dfrac{\varepsilon}{\varepsilon_{\text{нв}}} = \dfrac{\varepsilon}{k_{\text{B}}T/2}$.

Поскольку вероятность состояния $P_s(\xi)$ уменьшается с ростом энергии, а степень вырождения $g(\xi)$ увеличивается, то существует такое значение энергии, при котором их произведение $f(\xi)$

имеет максимум, который достигается при $\xi = 1$, что соответствует наиболее вероятному состоянию молекулы с энергией $\varepsilon = \varepsilon_{\text{нв}} = k_{\text{B}}T/2$.

Ответ: $\mathrm{d}P_L(\varepsilon) = \dfrac{2}{\sqrt{\pi}}(k_{\text{B}}T)^{-3/2}\sqrt{\varepsilon}\exp\left(-\dfrac{\varepsilon}{k_{\text{B}}T}\right)\mathrm{d}\varepsilon$;

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

Задача 4.2.7. Вычислить средние значения кинетической энергии ε одной частицы и полной кинетической энергии E поступательного движения N частиц, подчиняющихся распределению Максвелла.

Решение

Среднюю энергию одной молекулы $\langle\varepsilon\rangle$ вычисляем через распределение Максвелла по энергии (4.42):

$$\langle\varepsilon\rangle = \int_0^\infty \varepsilon \mathrm{d}P_L(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}(k_{\text{B}}T)^{-3/2}\int_0^\infty \varepsilon^{3/2}\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_{\text{B}}T}\right)\mathrm{d}\varepsilon = \frac{4k_{\text{B}}T}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty y^4\exp\left(-y^2\right)\mathrm{d}y = \frac{3}{2}k_{\text{B}}T. \quad (4.48)$$

При вычислении интеграла была введена переменная y такая, что

$$\varepsilon = k_{\text{B}}Ty^2,$$

при этом $\mathrm{d}\varepsilon = 2k_{\text{B}}Ty\mathrm{d}y$.

Далее использовалась формула из **Приложения П2**:

$$I_{2n} = \int_0^\infty x^{2n}\,\mathrm{e}^{-\alpha x^2}\,dx = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}\frac{1}{2}\cdot\frac{3}{2}\cdot\frac{5}{2}\cdots\frac{2n-1}{2}\cdot\alpha^{-n}.$$

Поскольку газ идеальный, состоящий из невзаимодействующих независимых частиц, то средняя энергия совокупности N частиц равна сумме их средних энергий:

$$\langle E\rangle = N\langle\varepsilon\rangle = \frac{3}{2}Nk_{\text{B}}T, \quad (4.49)$$

Ответ: $\langle\varepsilon\rangle = \dfrac{3}{2}k_{\text{B}}T$; $\langle E\rangle = \dfrac{3}{2}Nk_{\text{B}}T$.

Задача 4.2.8. Найти максимальное значение плотности вероятности $f(\varepsilon)$ распределения Максвелла по кинетической энергии для молекул одноатомного газа при температуре T.

Решение

Плотность вероятности $f(\varepsilon)$ имеет максимум при $\varepsilon = \varepsilon_{\text{нв}} = k_{\text{B}}T/2$.

Подставляя это значение в формулу (4.43), находим максимальное значение $f_{\max}$:

$$f_{\max}(\varepsilon_{\text{нв}}) = \frac{2}{\sqrt{\pi}(k_{\text{B}}T)^{3/2}}\sqrt{k_{\text{B}}T/2}\, e^{-1/2} = \sqrt{\frac{2}{\pi e}}\cdot\frac{1}{k_{\text{B}}T}.$$

Ответ: $f_{\max} = \sqrt{\frac{2}{\pi e}}\cdot\frac{1}{k_{\text{B}}T}$.

Задачи для самостоятельного решения

Задача 4.3.1. Изолированная система A^* состоит из двух подсистем A_1 и A_2. Система A_1 состоит из $N_1 = 3$ частиц, обладающих магнитными моментами μ. Система A_2 содержит $N_2 = 2$ частицы, каждая из которых имеет магнитный момент 2μ. Каждый магнитный момент может быть направлен либо вдоль оси OX (вверх $\uparrow$), либо — в противоположном направлении (вниз $\downarrow$). Совокупная система $A^* = A_1 + A_2$ находится во внешнем постоянном магнитном поле с вектором магнитной индукции **B**, направленным вверх вдоль оси OX, и имеет энергию: $E^* = -\mu_0 B$. Определить среднее значение энергии системы A_1.

Ответ: $\langle E(A_1)\rangle = \sum_i E_i P_i = (+3\mu_0 B)\cdot\frac{1}{7} + (-\mu_0 B)\cdot\frac{6}{7} = -\frac{3}{7}\mu_0 B$.

Задача 4.3.2. Гармонический осциллятор характеризуется угловой частотой колебаний ω. Энергия осциллятора может изменяться дискретно по закону: $E_n = (n + 1/2)\hbar\omega$, где $\hbar = 1{,}054\cdot 10^{-34}$ Дж $\cdot$ с — постоянная Планка, n — квантовое число, принимающее значения: $n = 0, 1, 2, 3, \ldots$ Осциллятор находится в термодинамической системе при температуре T. Используя распре-

деление Гиббса, определить вероятность w_n, с которой квантовый осциллятор при температуре T находится на n-м энергетическом уровне. Вычислить среднюю энергию осциллятора.

Ответ: $w_n = \left(1 - \exp\left[-\frac{\hbar\omega}{k_\mathrm{B}T}\right]\right)\exp\left[-\frac{n \cdot \hbar\omega}{k_\mathrm{B}T}\right]$,

$$\langle E \rangle = \left[\frac{1}{2} + \sum_{n=0}^{\infty} n \cdot w_n\right]\hbar\omega = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{\exp\left[\hbar\omega/(k_\mathrm{B}T)\right] - 1}.$$

Глава 5
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МАКСВЕЛЛА

5.1. Теоретический материал

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

Определим вероятность $\mathrm{d}P(v_x, v_y, v_z)$, с которой молекула идеального газа имеет скорость, компоненты которой лежат в интервале $(v_x, v_x + \mathrm{d}v_x)$, $(v_y, v_y + \mathrm{d}v_y)$, $(v_z, v_z + \mathrm{d}v_z)$. В пространстве скоростей (в координатах (v_x, v_y, v_z)) все благоприятные значения скоростей занимают объем $\mathrm{d}\tau_v = \mathrm{d}v_x \cdot \mathrm{d}v_y \cdot \mathrm{d}v_z$ вблизи точки (v_x, v_y, v_z). Из квантовой механики известно, что скорость молекул в сосуде с характерным размером *L* может изменяться только дискретно, квантами. При этом минимальный «шаг» при изменении проекций скорости на оси OX, OY, OZ, направленные вдоль сторон куба, равен $\Delta v_x = \Delta v_y = \Delta v_z = \dfrac{1}{m} \cdot \dfrac{2\pi\hbar}{L}$, где $\hbar = 1{,}05 \cdot 10^{-34}$ Дж · с — постоянная Планка, *m* — масса молекулы, *L* — длина ребра куба, в котором движется молекула. Таким образом, одному состоянию частицы в пространстве скоростей соответствует кубик объемом

$$\frac{1}{m^3}\left(\frac{2\pi\hbar}{L}\right)^3.$$

Число квантовых состояний в объеме $\mathrm{d}\tau_v$ *составляет:*

$$\mathrm{d}g = \frac{L^3 m^3}{(2\pi\hbar)^3}\mathrm{d}\tau_v = \left(\frac{Lm}{2\pi\hbar}\right)^3 \mathrm{d}v_x \cdot \mathrm{d}v_y \cdot \mathrm{d}v_z = A\mathrm{d}v_x \mathrm{d}v_y \mathrm{d}v_z,$$

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

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

$$\mathrm{d}P(v_x, v_y, v_z) = \mathrm{d}g \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_\mathrm{B}T}\right) =$$

$$= A\exp\left(-\frac{mv_x^2 + mv_y^2 + mv_z^2}{2k_\mathrm{B}T}\right)\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z\,,$$

где $k_\mathrm{B} = 1{,}380662 \cdot 10^{-23}$ 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:

$$\mathrm{d}P(v_x, v_y, v_z) = \mathrm{d}P(v_x) \cdot \mathrm{d}P(v_y) \cdot \mathrm{d}P(v_z) =$$

$$= A^{1/3} \cdot \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_\mathrm{B}T}\right)\mathrm{d}v_x \cdot A^{1/3}\exp\left(-\frac{mv_y^2}{2k_\mathrm{B}T}\right)\mathrm{d}v_y \cdot A^{1/3}\exp\left(-\frac{m\upsilon_z^2}{2k_\mathrm{B}T}\right)\mathrm{d}v_z\,.$$

Определяя константу A из условия нормировки:

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}v_x\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}v_\mathrm{y}\int_{-\infty}^{+\infty}A\exp\left(-\frac{mv_x^2 + mv_y^2 + mv_z^2}{2k_\mathrm{B}T}\right)\mathrm{d}v_z = 1\,,$$

получаем *распределение по компонентам скорости*:

вероятность:

$$\mathrm{d}P(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi k_\mathrm{B}T}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{mv_x^2 + mv_y^2 + mv_z^2}{2k_\mathrm{B}T}\right)\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z\,, \quad (5.1)$$

плотность вероятности:

$$f(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi k_\mathrm{B}T}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{mv_x^2 + mv_y^2 + mv_z^2}{2k_\mathrm{B}T}\right). \quad (5.2)$$

В силу независимости каждой из компонент скорости, можно записать:

$$\mathrm{d}P(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_\mathrm{B}T}}\exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_\mathrm{B}T}\right)\mathrm{d}v_x\,, \quad (5.3)$$

$$f(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_\mathrm{B}T}}\exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_\mathrm{B}T}\right); \quad (5.4)$$

$$\mathrm{d}P(v_y) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_\mathrm{B}T}}\exp\left(-\frac{mv_y^2}{2k_\mathrm{B}T}\right)\mathrm{d}v_y, \tag{5.5}$$

$$f(v_y) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_\mathrm{B}T}}\exp\left(-\frac{mv_y^2}{2k_\mathrm{B}T}\right); \tag{5.6}$$

$$\mathrm{d}P(v_z) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_\mathrm{B}T}}\exp\left(-\frac{mv_z^2}{2k_\mathrm{B}T}\right)\mathrm{d}v_z, \tag{5.7}$$

$$f(v_z) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_\mathrm{B}T}}\exp\left(-\frac{mv_z^2}{2k_\mathrm{B}T}\right). \tag{5.8}$$

Плотность вероятности $f(v_x)$ распределения молекул идеального газа по компоненте скорости v_x представлена на рис. 5.1.

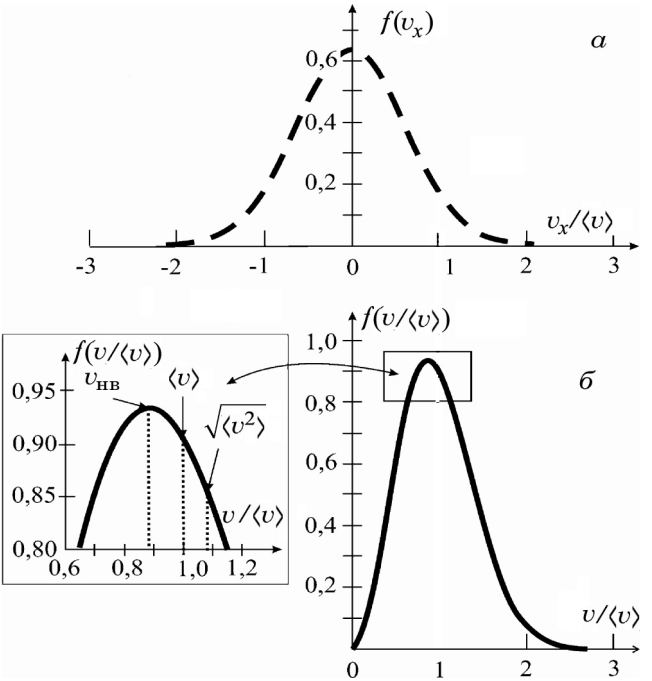


Рис. 5.1. Кривые распределения $f(v_x)$ по компоненте скорости v_x от безразмерного параметра $v_x/\langle v\rangle$ (*а*) и распределения $f(v)$ по абсолютной величине скорости от безразмерного параметра $v/\langle v\rangle$ (*б*). На вставке (рис.*б*) показаны характерные скорости молекул: наивероятнейшая, средняя и среднеквадратичная.

Распределение Максвелла по абсолютному значению скорости определяет вероятность $\mathrm{d}P(\upsilon)$, с которой молекула идеального газа имеет значение скорости в интервале $(\upsilon, \upsilon + \mathrm{d}\upsilon)$, независимо от направления скорости $\boldsymbol{\upsilon}$. Объем, который занимают интересующие нас скорости в пространстве скоростей, представляет собой сферический слой, радиус которого равен υ, а толщина $\mathrm{d}\upsilon$, объем $\cdot\, 4\pi\upsilon^2\mathrm{d}\upsilon$. Число квантовых состояний $\mathrm{d}g(\upsilon)$ в этом объеме пропорционально объему сферического слоя:

$$\mathrm{d}g(\upsilon) = B \cdot 4\pi\upsilon^2\mathrm{d}\upsilon\,,$$

где B — константа, не зависящая от скорости.

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

$$\mathrm{d}P(\upsilon) = \mathrm{d}g(\upsilon)\exp\left(-\frac{m\upsilon^2}{2k_\mathrm{B}T}\right) = B\exp\left(-\frac{m\upsilon^2}{2k_\mathrm{B}T}\right)\cdot 4\pi\upsilon^2\mathrm{d}\upsilon\,.$$

Вычислив B из условия нормировки

$$\int_0^\infty B\exp\left(-\frac{m\upsilon^2}{2k_\mathrm{B}T}\right)\cdot 4\pi\upsilon^2\mathrm{d}\upsilon = 1\,,$$

окончательно получаем:

$$\mathrm{d}P(\upsilon) = \left(\frac{m}{2\pi k_\mathrm{B}T}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{m\upsilon^2}{2k_\mathrm{B}T}\right)\cdot 4\pi\upsilon^2\mathrm{d}\upsilon\,. \qquad (5.9)$$

Плотность распределения молекул по абсолютному значению скорости (рис. 5.1):

$$f(\upsilon) = \left(\frac{m}{2\pi k_\mathrm{B}T}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{m\upsilon^2}{2k_\mathrm{B}T}\right)\cdot 4\pi\upsilon^2\,. \qquad (5.10)$$

Зависимость плотности распределения молекул по абсолютному значению скорости представлена на рис. 5.1, *б*.

Распределение Максвелла по абсолютному значению скорости с учетом направления движения молекул имеет вид:

$$\mathrm{d}P(\upsilon,\theta,\varphi) = \left(\frac{m}{2\pi k_\mathrm{B}T}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{m\upsilon^2}{2k_\mathrm{B}T}\right)\sin\theta\,\upsilon^2\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi\,\mathrm{d}\upsilon\,, \qquad (5.11)$$

где θ и φ — стандартные углы сферической системы координат. При этом $\mathrm{d}v = \mathrm{d}v_x \mathrm{d}v_y \mathrm{d}v_z = v^2 \sin\theta \mathrm{d}v \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\varphi$.

Определение относительного числа молекул, имеющих скорость в интервале значений $v_0 - \Delta v/2 \le v \le v_0 + \Delta v/2$ **при условии** $\Delta v << v_0$. Так как по определению вероятности

$$P(\Delta v) = \frac{N(v, v+\Delta v)}{N_0},$$

где $N(v, v+\Delta v)$ — число частиц со скоростями в диапазоне $(v, v+\Delta v)$, N_0 — общее число частиц в системе, для определения относительного числа молекул, имеющих скорость в заданном малом интервале значений, надо рассчитать интегральную вероятность того, что скорости частиц удовлетворяют условию: $v_0 - \Delta v/2 \le v \le v_0 + \Delta v/2$, где $\Delta v << v_0$. При небольшом изменении скорости $\Delta v << v_0$ значения плотности распределения Максвелла по скоростям для скоростей v и $(v+\Delta v)$ отличаются мало, поэтому при расчете можно воспользоваться приближением:

$$P(\Delta v) = \int_{v_0-\Delta v/2}^{v_0+\Delta v/2} f(v)\,\mathrm{d}v \approx f(v_0)\Delta v, \qquad (5.12)$$

где $f(v_0)$ — плотность вероятности распределения Максвелла при значении скорости v_0.

Вычисление средних значений от функций модуля и компонент скорости газа, подчиняющегося распределению Максвелла, проводится по формуле (2.16) с известными плотностями распределения молекул по скоростям $f(v)$ или по компонентам скорости $f(v_i)$ $(i = x, y, z)$:

$$\langle\varphi(v)\rangle = \int_0^\infty \varphi(v) f(v)\mathrm{d}v = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi k_\mathrm{B}T}\right)^{3/2} \int_0^\infty \varphi(v)\exp\left(-\frac{mv^2}{2k_\mathrm{B}T}\right) v^2 \mathrm{d}v; \quad (5.13)$$

$$\langle\varphi(v_i)\rangle = \int_0^\infty \varphi(v_i) f(v_i)\mathrm{d}v_i = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_\mathrm{B}T}} \int_0^\infty \varphi(v_i)\exp\left(-\frac{mv_i^2}{2k_\mathrm{B}T}\right)\mathrm{d}v_i. \quad (5.14)$$

При расчетах по этим формулам удобно использовать интегралы, приведенные в **Приложении П2**.

5.2. Задачи с решениями

Задача 5.2.1. Считая водород идеальным газом, найти наиболее вероятное, среднее, среднеквадратичное значения скорости и дисперсию скорости поступательного движения молекул водорода при температуре 25°С и атмосферном давлении.

Решение

1). *Наивероятнейшее значение скорости* соответствует максимуму плотности вероятности $f(v)$ и находится из условия $\left.\frac{\mathrm{d}f(v)}{\mathrm{d}v}\right|_{v_{\text{нв}}} = 0$. Используя формулу (5.10), получим:

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

$$\frac{\mathrm{d}f(v)}{\mathrm{d}v} = A\exp\left(-\frac{mv^2}{2k_{\mathrm{B}}T}\right)\left(2v - \frac{vm}{k_{\mathrm{B}}T}\cdot v^2\right)\Big|_{v_{\text{нв}}} = 0,$$

где A = const, откуда находим:

$$v_{\text{нв}} = \sqrt{\frac{2k_{\mathrm{B}}T}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}} \approx 1{,}41\sqrt{\frac{RT}{\mu}} \approx 1570 \text{ м/с}, \qquad (5.15)$$

где $\mu = mN_{\mathrm{A}}$ — молярная масса, $\mu_{\mathrm{H}_2} = 0{,}002$ кг/моль.

2). *Среднюю скорость* найдем по формуле (5.13) с использованием интеграла из **Приложения П2**:

$$\langle v\rangle = \int_0^\infty v f(v)\mathrm{d}v = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi k_{\mathrm{B}}T}\right)^{3/2}\int_0^\infty v^3\exp\left(-\frac{mv^2}{2k_{\mathrm{B}}T}\right)\mathrm{d}v =$$

$$= 4\pi\left(\frac{m}{2\pi k_{\mathrm{B}}T}\right)^{3/2}\cdot\frac{1}{2}\cdot 1!\cdot\left(\frac{2k_{\mathrm{B}}T}{m}\right)^2 = \sqrt{\frac{8k_{\mathrm{B}}T}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \approx \qquad (5.16)$$

$$\approx 1{,}6\sqrt{\frac{RT}{\mu}} \approx 1780 \text{ м/с} \approx 1{,}13\, v_{\text{нв}}.$$

3). Находим средний квадрат скорости, используя интеграл (П2.2) из **Приложения П2**:

$$\left\langle v^2 \right\rangle = \int_0^\infty v^2 f(v)\,\mathrm{d}v = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_\mathrm{B} T} \right)^{3/2} \int_0^\infty v^4 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_\mathrm{B}T} \right) \mathrm{d}v =$$

$$= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_\mathrm{B} T} \right)^{3/2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2} \cdot \sqrt{\frac{2\pi k_\mathrm{B} T}{m}} \cdot \left(\frac{2k_\mathrm{B}T}{m} \right)^2 = \frac{3k_\mathrm{B}T}{m} = \frac{3RT}{\mu}.$$

При этом *среднеквадратичная скорость* равна:

$$\sqrt{\left\langle v^2 \right\rangle} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} \approx 1{,}73\sqrt{\frac{RT}{\mu}} \approx 1930 \text{ м/с} \approx 1{,}23 v_{\text{нв}}. \quad (5.17)$$

Сравнивая полученные характерные скорости молекул максвелловского газа, получаем:

$$v_{\text{нв}} = \sqrt{\frac{2k_\mathrm{B}T}{m}} < \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} < \sqrt{\left\langle v^2 \right\rangle} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}},$$

причем $v_{\text{нв}} : v_{\text{с}} : v_{\text{скв}} = \sqrt{2} : \sqrt{\frac{8}{\pi}} : \sqrt{3}$.

Соотношение скоростей представлено на вставке рис. 5.1.

Из условия независимости v_x, v_y, v_z следует, что:

$$\left\langle \frac{mv_x^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{mv_y^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{mv_z^2}{2} \right\rangle = \frac{1}{3}\left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{1}{2} k_\mathrm{B} T. \quad (5.18)$$

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 $k_\mathrm{B}T/2$.

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

$$\langle v \rangle_{\mathrm{N_2}} = \langle v \rangle_{\mathrm{O_2}} \cdot \sqrt{\frac{\mu_{\mathrm{O_2}}}{\mu_{\mathrm{N_2}}}} \approx 476 \text{ м/с},$$

$$\langle v \rangle_{\mathrm{O_2}} = \langle v \rangle_{\mathrm{H_2}} \cdot \sqrt{\frac{\mu_{\mathrm{H_2}}}{\mu_{\mathrm{O_2}}}} \approx 445 \text{ м/с}.$$

На рис. 5.2 изображены графики плотности вероятности распределения Максвелла по скоростям для молекул кислорода при двух температурах: $T_1 = 0°C$ (сплошная кривая) и $T_2 = 100°C$ (пунктирная кривая).

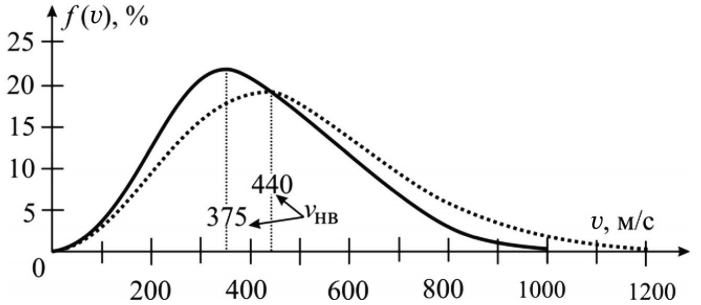


Рис. 5.2. Кривые распределения молекул кислорода по скорости при двух температурах: $T_1 = 0°C$ (сплошная кривая) и $T_2 = 100°C$ (пунктирная кривая). Отмечены наивероятнейшие скорости $v_{нв}$ молекул кислорода при этих температурах.

4). Оценим *дисперсию* скорости молекул водорода:

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

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

$$\sigma_v = \sqrt{\sigma_v^2} \approx 0{,}415 \langle v \rangle \approx 720 \text{ м/с} .$$

Относительное стандартное отклонение скорости для молекул водорода составляет:

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

Ответ: $v_{нв} = \sqrt{\dfrac{2k_B T}{m}} \approx 1570$ м/с, $\langle v \rangle = \sqrt{\dfrac{8RT}{\pi\mu}} \approx 1780$ м/с,

$\sqrt{\left\langle v^2 \right\rangle} = \sqrt{\dfrac{3RT}{\mu}} \approx 1930$ м/с; $\sigma_v = \sqrt{\dfrac{(3\pi - 8)RT}{\mu}} \approx 0{,}42 \langle v \rangle \approx 720$ м/с.

Задача 5.2.2. Найти относительную долю молекул азота, находящегося при температуре $T = 290$ К, скорости которых отлича-

ются от наиболее вероятной скорости $\upsilon_{нв}$ не больше, чем на $\Delta\upsilon = 1$ м/с.

Решение

Плотность распределения Максвелла по абсолютным значениям скорости при учете ее наивероятнейшего значения $\upsilon_{нв} = \sqrt{\dfrac{2k_B T}{m}}$ имеет следующий вид:

$$f(\upsilon) = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{m\upsilon^2}{2k_B T}\right)\upsilon^2 = \frac{4}{\sqrt{\pi}\upsilon_{нв}}\left(\frac{\upsilon}{\upsilon_{нв}}\right)^2 \exp\left[-\left(\frac{\upsilon}{\upsilon_{нв}}\right)^2\right]. \tag{5.19}$$

По условию задачи ширина интервала скоростей равна $\Delta\upsilon = 1$ м/с, что значительно меньше скорости $\upsilon_{нв}$, значение которой для азота при указанной температуре составляет

$$\upsilon_{нв} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}} \approx 415 \text{ м/с}.$$

При небольшом изменении скорости $\Delta\upsilon << \upsilon$ значения плотности распределения Максвелла для скоростей υ и ($\upsilon \pm \Delta\upsilon$) отличаются мало, поэтому при расчете можно воспользоваться приближением:

$$P(\Delta\upsilon) = \int_{\upsilon_{нв} - \Delta\upsilon}^{\upsilon_{нв} + \Delta\upsilon} f(\upsilon)\,\mathrm{d}\upsilon \approx f(\upsilon_{нв}) \cdot 2\Delta\upsilon.$$

Подставляя в формулу (5.19) значение $\upsilon = \upsilon_{нв}$, находим вероятность нахождения скорости в исследуемом интервале:

$$P(\Delta\upsilon) = f(\upsilon_{нв}) \cdot 2\Delta\upsilon = \frac{8\Delta\upsilon}{\sqrt{\pi}e\,\upsilon_{нв}} \approx 4{,}0 \cdot 10^{-3}.$$

По определению вероятности

$$P(\Delta\upsilon) = \frac{N(\upsilon, \upsilon + \Delta\upsilon)}{N_0},$$

где $N(\upsilon, \upsilon + \Delta\upsilon)$ — число частиц со скоростями в диапазоне $(\upsilon, \upsilon + \Delta\upsilon)$, N_0 — общее число частиц в системе. Поэтому найденное значение вероятности и есть относительная доля молекул азота,

скорости которых отличаются от наиболее вероятной не больше, чем на $\Delta\upsilon = 1$ м/с.

Ответ: $\dfrac{N(\upsilon_{\text{нв}}, \upsilon_{\text{нв}} \pm \Delta\upsilon)}{N_0} = \dfrac{8\Delta\upsilon}{\sqrt{\pi}e\,\upsilon_{\text{нв}}} \approx 4{,}0 \cdot 10^{-3}$,

где $\upsilon_{\text{нв}} = \sqrt{\dfrac{2RT}{\mu_{\text{N}_2}}} \approx 415$ м/с.

Задача 5.2.3. Найти среднее значение обратной скорости молекул идеального газа $\langle 1/\upsilon \rangle$, находящегося при температуре *T*, если масса каждой молекулы *m*. Сравнить полученную величину с обратной величиной средней скорости $1/\langle \upsilon \rangle$.

Решение

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

$$\left\langle \frac{1}{\upsilon} \right\rangle = \int_0^\infty \frac{1}{\upsilon} f(\upsilon)\mathrm{d}\upsilon, \qquad (5.20)$$

где $f(\upsilon) = \left(\dfrac{m}{2\pi k_{\text{B}}T}\right)^{3/2} \exp\left(-\dfrac{m\upsilon^2}{2k_{\text{B}}T}\right) \cdot 4\pi\upsilon^2$ — функция плотности вероятности распределения Максвелла по абсолютным значениям скорости.

Интегрируя (5.20), получаем:

$$\left\langle \frac{1}{\upsilon} \right\rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_{\text{B}}T}\right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{1}{\upsilon}\upsilon^2 \exp\left(-\frac{m\upsilon^2}{2k_{\text{B}}T}\right)\mathrm{d}\upsilon = \sqrt{\frac{2m}{\pi k_{\text{B}}T}}\,.$$

Из (5.16) следует, что $\dfrac{1}{\langle \upsilon \rangle} = \sqrt{\dfrac{\pi m}{8k_{\text{B}}T}}$,

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

Ответ: $\left\langle \dfrac{1}{\upsilon} \right\rangle = \sqrt{\dfrac{2m}{\pi k_{\text{B}}T}}$; $\left\langle \dfrac{1}{\upsilon} \right\rangle : \dfrac{1}{\langle \upsilon \rangle} = \dfrac{4}{\pi}$.

Задача 5.2.4. Вычислить среднее значение модуля проекции скорости $\langle v_\perp \rangle$ молекул максвелловского газа на произвольную неподвижную плоскость. Температура газа T, молярная масса μ.

Решение

В задаче рассматривается двумерный максвелловский газ. Элементарная площадь в пространстве скоростей, в которой находятся молекулы со скоростями в интервале $(v_\perp, v_\perp + \mathrm{d}v_\perp)$ — кольцо, площадь которого $2\pi v_\perp \, \mathrm{d}v_\perp$, где $v_\perp$ — радиус кольца, а $\mathrm{d}v_\perp$ — его ширина. Согласно распределению Гиббса вероятность, с которой молекула имеет проекцию скорости в указанном интервале, равна:

$$\mathrm{d}P(v_\perp) = f_\perp(v_\perp)\,\mathrm{d}v_\perp = A(2\pi v_\perp \mathrm{d}v_\perp)\exp\left(-\frac{mv_\perp^2}{2k_\mathrm{B}T}\right).$$

Константа A находится из условия нормировки:

$$\int_0^\infty f_\perp(v_\perp)\,\mathrm{d}v_\perp = 1, \text{ откуда } A = \frac{m}{2\pi k_\mathrm{B}T}.$$

Функция плотности вероятности $f(v_\perp)$ имеет вид:

$$f_\perp(v_\perp) = 2\pi v_\perp\left(\frac{m}{2\pi k_\mathrm{B}T}\right)\exp\left(-\frac{mv_\perp^2}{2k_\mathrm{B}T}\right) = v_\perp\left(\frac{\mu}{RT}\right)\exp\left(-\frac{\mu v_\perp^2}{2RT}\right).$$

Среднее значение модуля проекции скорости $\langle v_\perp \rangle$ находим по формуле:

$$\langle v_\perp \rangle = \int_0^\infty v_\perp f_\perp(v_\perp)\mathrm{d}v_\perp = \frac{\mu}{RT}\int_0^\infty v_\perp^2 \exp\left(-\frac{\mu \upsilon_\perp^2}{2RT}\right)\mathrm{d}v_\perp = \sqrt{\frac{\pi RT}{2\mu}}.$$

Ответ: $\langle v_\perp \rangle = \sqrt{\dfrac{\pi RT}{2\mu}}$.

Задача 5.2.5. Найти: 1) температуру, при которой скоростям молекул v_1 и v_2 соответствуют одинаковые значения функции распределения Максвелла $f(v)$; 2) скорость v_0 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 функции плотности вероятности для скоростей молекул υ_1 и υ_2:

$$f(\upsilon_1)=\left(\frac{m}{2\pi k_{\text{B}}T}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{m\upsilon_1^2}{2k_{\text{B}}T}\right)\cdot 4\pi\upsilon_1^2,$$

$$f(\upsilon_2)=\left(\frac{m}{2\pi k_{\text{B}}T}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{m\upsilon_2^2}{2k_{\text{B}}T}\right)\cdot 4\pi\upsilon_2^2.$$

Из условия задачи $f(\upsilon_1)=f(\upsilon_2)$ находим:

$$\exp\left(-\frac{m\upsilon_1^2}{2k_{\text{B}}T}\right)\upsilon_1^2=\exp\left(-\frac{m\upsilon_2^2}{2k_{\text{B}}\eta T}\right)\upsilon_2^2,$$

или

$$\left(\frac{\upsilon_1}{\upsilon_2}\right)^2=\exp\left(-\frac{m\left(\upsilon_2^2-\upsilon_1^2\right)}{2k_{\text{B}}T}\right). \qquad (5.21)$$

Прологарифмировав (5.21), получим:

$$\ln\left(\frac{\upsilon_1}{\upsilon_2}\right)^2=-\frac{m\left(\upsilon_2^2-\upsilon_1^2\right)}{2k_{\text{B}}T}, \qquad (5.22)$$

откуда находим:

$$T=\frac{\upsilon_2}{\upsilon_1}\cdot\frac{m\left(\upsilon_2^2-\upsilon_1^2\right)}{4k_{\text{B}}\ln\left(\upsilon_2/\upsilon_1\right)}. \qquad (5.23)$$

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

$$f_1(\upsilon)=\left(\frac{m}{2\pi k_{\text{B}}T_0}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{m\upsilon^2}{2k_{\text{B}}T_0}\right)\cdot 4\pi\upsilon^2,$$

$$f_2(\upsilon)=\left(\frac{m}{2\pi k_{\text{B}}\eta T_0}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{m\upsilon^2}{2k_{\text{B}}\eta T_0}\right)\cdot 4\pi\upsilon^2.$$

По условию задачи $f_{T_0}(\upsilon_0)=f_{\eta T_0}(\upsilon_0)$, поэтому

$$\left(\frac{m}{2\pi k_{\text{B}}T_0}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{m\upsilon_0^2}{2k_{\text{B}}T_0}\right)\cdot 4\pi\upsilon_0^2=\left(\frac{m}{2\pi k_{\text{B}}\eta T_0}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{m\upsilon_0^2}{2k_{\text{B}}\eta T_0}\right)\cdot 4\pi\upsilon_0^2.$$

Из полученного соотношения находим:

$$\eta^{3/2} = \exp\left(-\frac{m\upsilon_0^2\left(\frac{1}{\eta}-1\right)}{2k_{\text{B}}T_0} \right). \qquad (5.24)$$

Логарифмируя обе части (5.24), получаем:

$$\frac{3}{2}\ln\eta = -\frac{m\upsilon_0^2\left(\frac{1-\eta}{\eta}\right)}{2k_{\text{B}}T_0},$$

откуда искомое значение скорости равно:

$$\upsilon_0 = \sqrt{\frac{3\ln\eta\, k_{\text{B}}T_0\eta}{m(\eta-1)}}.$$

Изменение зависимости функции плотности вероятности Максвелла при увеличении температуры в два раза показано на рис. 5.3.

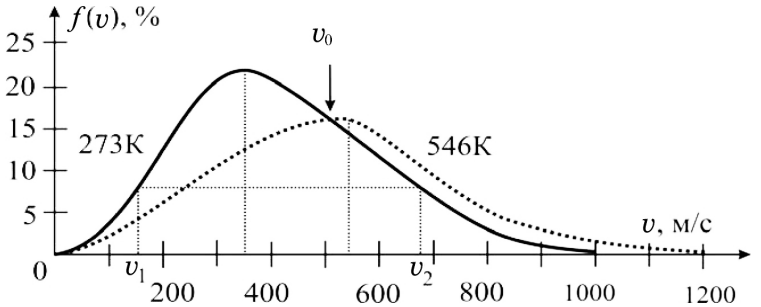


Рис. 5.3. Изменение зависимости функции плотности вероятности Максвелла при увеличении температуры газа в два раза.

Ответ: 1) $T = -\dfrac{m\left(\upsilon_2^2-\upsilon_1^2\right)}{4k_{\text{B}}\ln\left(\upsilon_1/\upsilon_2\right)}$;

2) $\upsilon_0 = \sqrt{\dfrac{3\ln\eta\, k_{\text{B}}T_0\eta}{m(\eta-1)}}$.

Задача 5.2.6. Определить частоту ударов ν молекул азота о стенку сосуда при температуре T, если концентрация молекул

равна n_0, масса молекулы m, площадь стенки сосуда S. Считать азот 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 распределения Максвелла, можно определить концентрацию молекул, скорости которых лежат в определенном интервале значений.

Способ 1. Введем декартову систему координат, направив ось X перпендикулярно одной из стенок сосуда (рис. 5.4). Выделим на стенке сосуда некоторую площадку с площадью S. Будем учитывать молекулы, обладающие определенной компонентой скорости из диапазона $(\upsilon_x, \upsilon_x + \mathrm{d}\upsilon_x)$ при $\upsilon_x > 0$, которые соударяются с этой площадкой. За время $\mathrm{d}t$ площадки S достигнут все молекулы, находящиеся в объеме $\mathrm{d}V = S\,\upsilon_x \mathrm{d}t$.

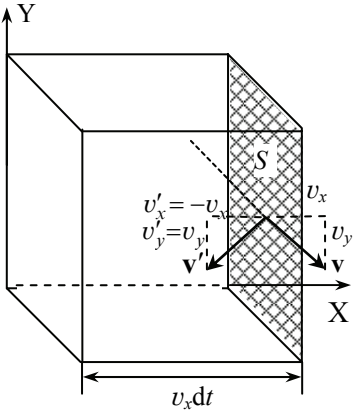


Рис. 5.4. Летящая молекула ударяется о площадку площадью S. Скорости молекулы до соударения $\mathbf{v}$ и после соударения $\mathbf{v}'$ лежат в плоскости XY.

Заметим, что часть молекул из объема $\mathrm{d}V$ покидает его, не испытав соударения с площадкой за время $\mathrm{d}t$ из-за наличия компонент скорости υ_y и υ_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 $\mathrm{d}V$ переходит и сталкивается с площадкой S в среднем столько же молекул, сколько покидает его. Поэтому можно считать, что все молекулы из объема $\mathrm{d}V = S\,\upsilon_x \mathrm{d}t$ ударятся о площадку S.

Диапазон концентраций $\mathrm{d}n\,(\upsilon_x)$ молекул, имеющих компоненту скорости υ_x в интервале $(\upsilon_x, \upsilon_x + \mathrm{d}\upsilon_x)$, определяется распределением Максвелла по компонентам скорости:

$$\mathrm{d}P(v_x, v_x + \mathrm{d}v_x) = \frac{\mathrm{d}N(v_x)}{N_0} = \frac{\mathrm{d}N(v_x)/V}{N_0/V} = \frac{\mathrm{d}n(v_x)}{n_0} = f(v_x)\mathrm{d}v_x ,$$

откуда

$$\mathrm{d}n(v_x) = n_0 f(v_x)\mathrm{d}v_x . \qquad (5.25)$$

Здесь N_0 — общее число молекул в объеме V, n_0 — средняя концентрация молекул, $\mathrm{d}N(v_x)$ — число молекул с компонентами скорости в интервале $(v_x, v_x + \mathrm{d}v_x)$.

Таким образом, о площадку S за время $\mathrm{d}t$ ударяется

$$\mathrm{d}N(v_x) = \mathrm{d}n(v_x)\cdot\left(v_x S\mathrm{d}t\right) = (n_0 f(v_x)\mathrm{d}v_x)\cdot\left(v_x S\mathrm{d}t\right)$$

молекул, имеющих скорости в интервале $(v_x, v_x + \mathrm{d}v_x)$.

Частота ударов (число ударов о единичную площадку за единицу времени) молекул, значения скоростей которых находятся в интервале $(v_x, v_x + \mathrm{d}v_x)$, составляет:

$$\mathrm{d}\upsilon(v_x) = \frac{\mathrm{d}N(v_x)}{S\mathrm{d}t} = n_0 v_x f(v_x)\,\mathrm{d}v_x . \qquad (5.26)$$

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

$$\nu = \int_0^\infty \mathrm{d}\nu(v_x) = n_0\sqrt{\frac{m}{2\pi k_\mathrm{B}T}}\int_0^\infty v_x \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_\mathrm{B}T}\right)\mathrm{d}v_x = n_0\sqrt{\frac{k_\mathrm{B}T}{2\pi m}} . \qquad (5.27)$$

Полученный результат можно записать, используя формулу для средней скорости $\langle v\rangle = \sqrt{\dfrac{8k_\mathrm{B}T}{\pi m}}$:

$$\nu = n_0\sqrt{\frac{k_\mathrm{B}T}{2\pi m}} = \frac{n_0\langle v\rangle}{4} . \qquad (5.28)$$

Формулу (5.28) можно переписать с использованием определения средней скорости $\langle v\rangle = \int_0^\infty v f(v)\mathrm{d}v$:

$$\nu = \frac{n_0}{4}\langle v\rangle = \frac{n_0}{4}\int_0^\infty v f(v)\,\mathrm{d}v = \int_0^\infty \frac{n_0}{4} v\,\mathrm{d}P(v) = \int_0^\infty \mathrm{d}\upsilon(v) .$$

Из полученного соотношения следует, что частота ударов о стенку молекул, имеющих скорость в интервале $(\upsilon, \upsilon + \mathrm{d}\upsilon)$, равна

$$\mathrm{d}\upsilon(\upsilon) = \left(\frac{n_0}{4}\upsilon\right)\mathrm{d}P(\upsilon) = \left(\frac{n_0}{4}\upsilon\right)f(\upsilon)\mathrm{d}\upsilon = \frac{1}{4}\upsilon\,\mathrm{d}n(\upsilon)\,. \qquad (5.29)$$

Таким образом, число ударов о стенку сосуда в единицу времени равно:

$$\nu_S = \nu S = \frac{n_0}{4}\langle\upsilon\rangle S = n_0\sqrt{\frac{k_\mathrm{B}T}{2\pi m}}\cdot S\,.$$

Способ 2. Проведем решение задачи в сферической системе координат, воспользовавшись распределением Максвелла по абсолютному значению скорости с учетом направления движения (5.11). За время dt стенки сосуда достигнут все молекулы, имеющие проекции скорости $\upsilon\cos\theta > 0$ из объема $\mathrm{d}V = S\upsilon\cos\theta\mathrm{d}t$. Концентрация молекул, направление движения которых составляет угол с осью x, лежащий в интервале $(\theta, \theta + \mathrm{d}\theta)$, определяется распределением Максвелла по абсолютному значению скорости с учетом направления движения молекулы:

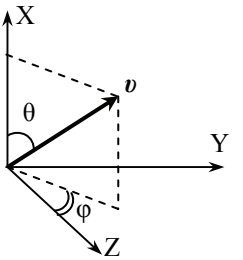


Рис. 5.5. Ориентация вектора скорости молекулы относительно координатных осей.

$$\mathrm{d}n(\upsilon,\theta) = \int_0^{2\pi} n_0\,\mathrm{d}P(\upsilon,\theta,\varphi) =$$

$$= 2\pi n_0\left(\frac{m}{2\pi k_\mathrm{B}T}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{m\upsilon^2}{2k_\mathrm{B}T}\right)\sin\theta\,\upsilon^2\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\upsilon\,.$$

Частота ударов о единичную площадку в единицу времени определяется с учетом всех молекул, имеющих скорости $0 \le \upsilon \le \infty$ в интервале углов θ от 0 до π/2:

$$\nu = \frac{1}{S\mathrm{d}t}\int_0^\infty \mathrm{d}\upsilon\int_0^{\pi/2}\mathrm{d}\theta\upsilon\cos\theta S\mathrm{d}t\,2\pi n_0\left(\frac{m}{2\pi k_\mathrm{B}T}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{m\upsilon^2}{2k_\mathrm{B}T}\right)\sin\theta\,\upsilon^2 =$$

$$= -\left.\frac{\cos 2\theta}{2}\right|_0^{\pi/2}\cdot 2\pi n_0\left(\frac{m}{2\pi k_\mathrm{B}T}\right)^{3/2}\int_0^\infty\exp\left(-\frac{m\upsilon^2}{2k_\mathrm{B}T}\right)\upsilon^3\mathrm{d}\upsilon = n_0\sqrt{\frac{k_\mathrm{B}T}{2\pi m}}\,.$$

При вычислении интеграла была использована формула (П2.3) из **приложения П2**.

Как видно, результат расчета совпадает с формулой (5.27), полученной ранее другим способом.

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

$$\left\langle \upsilon_{\mathrm{N}_2} \right\rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} = \sqrt{\frac{8 \cdot 8{,}31 \cdot 273}{3{,}14 \cdot 28 \cdot 10^{-3}}} \approx 450 \text{ м/с}.$$

Число ударов молекул азота о площадку $S = 1$ см^2 за одну секунду равно:

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

Ответ: $\nu_S = \dfrac{n_0}{4}\langle \upsilon \rangle S = n_0 \sqrt{\dfrac{k_\mathrm{B} T}{2\pi m}} \cdot S$.

Задача 5.2.7. Определить давление p идеального газа, находящегося при температуре T и имеющего среднюю концентрацию молекул n.

Решение

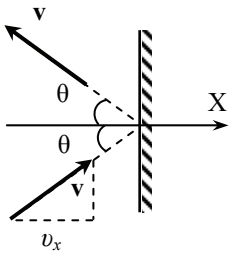


Рис. 5.6. Изменение направления скорости молекулы при ударе о стенку.

Давление газа — это модуль нормальной составляющей силы, действующей на единичную площадку. Импульс силы возникает из-за изменения импульса молекул газа при упругих ударах о площадку.

Способ 1. Направим ось X перпендикулярно площадке. Будем учитывать только молекулы, которые имеют x-компоненту скорости в интервале $(\upsilon_x, \upsilon_x + \mathrm{d}\upsilon_x)$ при $\upsilon_x > 0$. За время $\mathrm{d}t$ площадки площадью S достигнут все молекулы, находящиеся в объеме $\mathrm{d}V = S\,\upsilon_x \mathrm{d}t$.

При этом остается справедливым замечание, сделанное в предыдущей **задаче 5.2.6**: часть молекул из объема $\mathrm{d}V$ покидает его, не испытав соударения с площадкой за время $\mathrm{d}t$ из-за наличия компонент скорости υ_y и υ_z. Однако из других частей сосуда в объем $\mathrm{d}V$ переходит и сталкивается с площадкой S в среднем столько же молекул, сколько покидает его. Поэтому

можно считать, что все молекулы из объема $\mathrm{d}V = S\,v_x \mathrm{d}t$ ударятся о площадку S.

Одна из таких молекул при абсолютно упругом ударе о площадку изменяет свой импульс на величину $2mv_x$. Поскольку частота ударов (число ударов о единичную площадку за единицу времени) $\mathrm{d}\nu\,(v_x) = v_x n f(v_x)\,\mathrm{d}v_x$ (см. формулу (5.26)), то давление, оказываемое на стенку молекулами со скоростями $(v_x, v_x + \mathrm{d}v_x)$ записывается в виде:

$$\mathrm{d}p(v_x) = 2mv_x \cdot \mathrm{d}\nu(v_x) = 2mv_x n\, v_x f_x(v_x)\,\mathrm{d}v_x = 2mv_x^2 n f_x(v_x)\mathrm{d}v_x.$$

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

$$p = 2mn\int_0^\infty v_x^2 f_x(v_x)\mathrm{d}v_x = 2mn\cdot\frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 f_x(v_x)\mathrm{d}v_x =$$

$$= mn\left\langle v_x^2\right\rangle = mn\cdot\frac{k_\mathrm{B}T}{2m} = nk_\mathrm{B}T. \quad (5.30)$$

Уравнение (5.30) является одной из форм записи *уравнения состояния идеального газа — уравнения Клапейрона –Менделеева*.

В другой форме записи уравнение Клапейрона – Менделеева можно представить в виде:

$$pV = Nk_\mathrm{B}T\,, \quad (5.30а)$$

где $N = nV$ — полное число молекул в объеме V;

$$pV = \nu RT\,, \quad (5.30б)$$

где $\nu = N / N_\mathrm{A} = M / \mu$ — число молей газа;

$$pV = \frac{M}{\mu}RT\,, \quad (5.30в)$$

где M — масса газа, μ — молярная масса газа.

Перепишем вывод уравнения (5.30) по-другому:

$$p = 2mn\int_0^\infty v_x^2 f(v_x)\mathrm{d}v_x = 2n\cdot\frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty} mv_x^2 f(v_x)\mathrm{d}v_x = 2n\left\langle\frac{mv_x^2}{2}\right\rangle. \quad (5.31)$$

Поскольку $\left\langle\frac{mv_x^2}{2}\right\rangle = \left\langle\frac{mv_y^2}{2}\right\rangle = \left\langle\frac{mv_z^2}{2}\right\rangle = \frac{1}{3}\left\langle\frac{mv^2}{2}\right\rangle = \frac{1}{3}\langle\varepsilon\rangle$, где $\langle\varepsilon\rangle$ — среднее значение энергии одной молекулы, то уравнение (5.31) принимает вид:

$$p = \frac{2}{3} n \left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{2}{3} n \langle \varepsilon \rangle . \qquad (5.32)$$

Данное уравнение, связывающее макроскопический параметр — давление со средней кинетической энергией поступательного движения молекул, называется *основным уравнением молекулярно-кинетической теории идеальных газов*.

Способ 2. Задачу можно решить, воспользовавшись распределением Максвелла по абсолютному значению скорости с учетом направления движения (5.11), т.е. в сферической системе координат. За время dt площадки S достигнут все молекулы, имеющие скорость $v\cos\theta > 0$ из объема $\mathrm{d}V = Sv\cos\theta \mathrm{d}t$. Давление газа на стенку $p = F_\perp / S$, где $F_\perp$ — нормальная составляющая силы, действующей на всю площадку со стороны молекул газа. Поскольку $F_\perp = \frac{\mathrm{d}(mv_\perp)_{\text{сумм.}}}{\mathrm{d}t}$, где $\mathrm{d}(m\,v_\perp)_{\text{сумм.}}$ — изменение нормальной компоненты импульса всех молекул, достигающих площадку за время dt, то $p = \frac{\mathrm{d}(mv_\perp)_{\text{сумм.}}}{S\mathrm{d}t}$. В свою очередь, это изменение для молекул со скоростями в диапазоне $(v, v + \mathrm{d}v)$ и углами, определяющими направление скорости молекулы, в интервалах $(\theta, \theta + \mathrm{d}\theta)$ и $(\varphi, \varphi + \mathrm{d}\varphi)$, равно:

$$\mathrm{d}(m\,v_\perp)_{\text{сумм}} = \{Sv\cos\theta \mathrm{d}t\} \cdot \{n\mathrm{d}P(v,\theta,\varphi)\} \cdot \{2mv\cos\theta\} =$$
$$= 2mnv^2 S\mathrm{d}t\cos^2\theta\, \mathrm{d}P(v,\theta,\varphi),$$

где $\mathrm{d}P(v,\theta,\varphi)$ определяется по формуле (5.11).

Тогда с учетом всех молекул со скоростями $0 \le v \le \infty$ в интервале углов $0 \le \theta \le \pi/2$ и $0 \le \varphi \le 2\pi$ давление p составляет:

$$p = \int_0^\infty 2mn\,v^4 \mathrm{d}v \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\phi \int_0^{\pi/2} \cos^2\theta \mathrm{d}\theta \left(\frac{m}{2\pi k_\mathrm{B} T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_\mathrm{B}T}\right) \sin\theta =$$
$$= \left(-\frac{\cos^3\theta}{3}\right)\Bigg|_0^{\pi/2} \cdot 2\pi \cdot 2mn \left(\frac{m}{2\pi k_\mathrm{B} T}\right)^{3/2} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_\mathrm{B}T}\right) v^4 \mathrm{d}v = nk_\mathrm{B}T .$$

При вычислении интеграла была использована формула (П2.2) из **Приложения П2**.

Результат расчета совпадает с полученным ранее.

Ответ: $p = nk_{\mathrm{B}}T$.

Задача 5.2.8. В сосуде, содержащем одноатомный идеальный газ при температуре T, имеется небольшое отверстие (рис. 5.7), площадь которого S. Как изменяется температура газа в сосуде со временем по мере вылета молекул? Снаружи сосуда поддерживается вакуум.

Решение

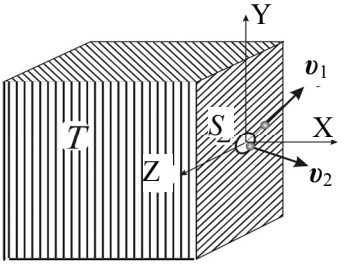


Рис. 5.7. Сосуд с идеальным газом, имеющий в стенке небольшое отверстие площадью S.

По мере вылета молекул энергия газа в сосуде уменьшается на величину, равную энергии вылетевших молекул, а температура газа изменяется в соответствии с изменением средней энергия $\langle\varepsilon\rangle_{\mathrm{in}}$, приходящейся на одну частицу в сосуде (индексом ″in″ будем обозначать величины, относящиеся к молекулам в сосуде, а индексом ″ex″ — величины, связанные с молекулами, вылетающими из сосуда). Для одноатомного газа, находящегося в равновесии, $\langle\varepsilon\rangle_{\mathrm{in}} = (3/2)k_{\mathrm{B}}T$. Поэтому следует вычислить среднюю энергию $\langle\varepsilon\rangle_{\mathrm{ex}}$, приходящуюся на одну вылетающую молекулу, и сравнить ее с $\langle\varepsilon\rangle_{\mathrm{in}}$. При $\langle\varepsilon\rangle_{\mathrm{ex}}=\langle\varepsilon\rangle_{\mathrm{in}}$ температура в сосуде не меняется, если $\langle\varepsilon\rangle_{\mathrm{ex}}>\langle\varepsilon\rangle_{\mathrm{in}}$ — температура понижается, а если $\langle\varepsilon\rangle_{\mathrm{ex}}<\langle\varepsilon\rangle_{\mathrm{in}}$ — температура повышается.

Согласно формуле (5.29) площадки площадью S за единицу времени достигнут $\mathrm{d}N_{\mathrm{ex}}$ молекул, которые и вылетят из отверстия:

$$\mathrm{d}N_{\mathrm{ex}} = S\mathrm{d}\nu = \left(\frac{n}{4}v\right)\mathrm{d}P(v)S = \left(\frac{n}{4}v\right)Sf(v)\mathrm{d}v\,, \qquad (5.33)$$

причем каждая из молекул имеет энергию $mv^2/2$ (в соответствующем интервале скоростей из диапазона $(v, v+\mathrm{d}v)$). Уносимая этими молекулами за единицу времени энергия равна:

$$\mathrm{d}E_{\mathrm{ex}} = \left(\frac{mv^2}{2}\right)\cdot\left(\frac{n}{4}v\right)Sf(v)\mathrm{d}v\,. \qquad (5.34)$$

В формулах (5.33) и (5.34) n — средняя концентрация молекул в сосуде непосредственно перед вылетом dN_{ex} молекул.

Учитывая весь спектр скоростей у вылетающих молекул, находим полное число молекул, вылетающих через отверстие за 1 с (полный поток молекул):

$$N_{\text{ex}} = \int_0^\infty S\left(\frac{n}{4}v\right) f(v)\mathrm{d}v = S\frac{n}{4}\int_0^\infty v f(v)\,\mathrm{d}v = \frac{1}{4}n\langle v\rangle S\,. \qquad (5.35)$$

Уносимая молекулами энергия (полный поток энергии) равна:

$$E_{\text{ex}} = \int_0^\infty \left(\frac{mv^2}{2}\right) S\left(\frac{n}{4}v\right) f(v)\mathrm{d}v = S\frac{mn}{8}\int_0^\infty v^3 f(v)\,\mathrm{d}v = \frac{1}{8}mn\langle v^3\rangle S\,. \qquad (5.36)$$

Средняя энергия в расчете на одну вылетающую молекулу составляет:

$$\langle\varepsilon\rangle_{\text{ex}} = \frac{E_{\text{ex}}}{N_{\text{ex}}} = \frac{m}{2}\cdot\frac{\langle v^3\rangle}{\langle v\rangle} = \frac{m}{2}\cdot\frac{4\pi\left(\dfrac{2k_{\text{B}}T}{\pi m}\right)^{3/2}}{\sqrt{\dfrac{8k_{\text{B}}T}{\pi m}}} = 2k_{\text{B}}T. \qquad (5.37)$$

Значение $<v^3> = 4\pi\left(\dfrac{2k_{\text{B}}T}{\pi m}\right)^{3/2}$ вычислено с помощью формулы (П2.3) из **Приложения П2**.

Поскольку уносимая каждой вылетевшей молекулой средняя энергия $\langle\varepsilon\rangle_{\text{ex}} = 2k_{\text{B}}T$ превышает среднюю энергию молекул в сосуде $\langle\varepsilon\rangle_{\text{in}} = (3/2)k_{\text{B}}T$, то по мере вылета молекул температура газа в сосуде *понижается*.

Замечание. Среднюю энергию $\langle\varepsilon\rangle_{\text{ex}}$, уносимую одной вылетающей молекулой, можно найти, используя распределение (5.11):

$$\langle\varepsilon\rangle_{\text{ex}} = \frac{E_{\text{ex}}}{N_{\text{ex}}} = \frac{\displaystyle\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi/2}\int_0^\infty \frac{mv^2}{2}\cdot\left(v\cos\theta\,\mathrm{d}tS\right)\cdot n_0\,\mathrm{d}P(v,\theta,\varphi)}{\displaystyle\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi/2}\int_0^\infty \left(v\cos\theta\,\mathrm{d}tS\right)\cdot n_0\mathrm{d}P(v,\theta,\varphi)} =$$

$$= \frac{\int\limits_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi \int\limits_0^{\pi/2} \mathrm{d}\theta \int\limits_0^{\infty} \mathrm{d}\upsilon \frac{m\upsilon^2}{2} \left(\upsilon \cos\theta \mathrm{d}tS\right) \left(\frac{m}{2\pi k_\mathrm{B} T}\right)^{3/2} e^{-\frac{m\upsilon^2}{2k_\mathrm{B}T}} \upsilon^2 \sin\theta}{\int\limits_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi \int\limits_0^{\pi/2} \mathrm{d}\theta \int\limits_0^{\infty} \mathrm{d}\upsilon \left(\upsilon \cos\theta \mathrm{d}tS\right) \left(\frac{m}{2\pi k_\mathrm{B} T}\right)^{3/2} e^{-\frac{m\upsilon^2}{2k_\mathrm{B}T}} \upsilon^2 \sin\theta} =$$

$$= \frac{\frac{m}{2} \int\limits_0^{\infty} \upsilon^5 \exp\left(-\frac{m\upsilon^2}{2k_\mathrm{B}T}\right) \mathrm{d}\upsilon}{\int\limits_0^{\infty} \upsilon^3 \exp\left(-\frac{m\upsilon^2}{2k_\mathrm{B}T}\right) \mathrm{d}\upsilon} = 2k_\mathrm{B}T .$$

Запишем уравнение энергетического баланса для молекул газа в некоторый момент времени t и через время $\mathrm{d}t$, за которое сосуд покинули $\mathrm{d}N_{ex}$ молекул, в результате чего температура газа в сосуде изменилась на величину $\mathrm{d}T$. Учитывая, что средняя энергия одной молекулы в сосуде $\langle\varepsilon\rangle_\mathrm{in} = (3/2)k_\mathrm{B}T$, а уносимая каждой вылетевшей молекулой средняя энергия $\langle\varepsilon\rangle_\mathrm{ex} = 2k_\mathrm{B}T$, получаем:

$$\frac{3}{2}k_\mathrm{B}TN = \frac{3}{2}k_\mathrm{B}(T + \mathrm{d}T)(N - \mathrm{d}N_{ex}) + 2k_\mathrm{B}T\mathrm{d}N_{ex}, \qquad (5.38)$$

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

Преобразуем уравнение (5.38) к виду:

$$\frac{3}{2}TN = \frac{3}{2}TN + \frac{3}{2}N\mathrm{d}T - \frac{3}{2}T\mathrm{d}N_{ex} - \frac{3}{2}\mathrm{d}T\mathrm{d}N_{ex} + 2T\mathrm{d}N_{ex},$$

из которого в пренебрежении слагаемым второго порядка малости $\mathrm{d}T\mathrm{d}N_{ex}$ находим:

$$\frac{3}{2}N\mathrm{d}T = -\frac{1}{2}T\mathrm{d}N_{ex}.$$

Учитывая, что $\mathrm{d}N_{ex} = -\mathrm{d}N$, приходим к соотношению:

$$\frac{3}{2}N\mathrm{d}T = \frac{1}{2}T\mathrm{d}N.$$

Разделяя переменные, получаем уравнение:

$$3\frac{\mathrm{d}T}{T} = \frac{\mathrm{d}N}{N}, \qquad (5.39)$$

интегрируя которое, находим связь температуры T и количества

молекул в сосуде N:

$$T = T_0 (N / N_0)^{1/3},$$

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

Поскольку число молекул, покидающих сосуд за время dt,

$$\mathrm{d}N_{ex} = -\mathrm{d}N = N_{\mathrm{ex}}\mathrm{d}t$$

и $N_{\mathrm{ex}} = \frac{1}{4} n\langle \upsilon \rangle S = \frac{1}{4} \cdot \frac{N}{V} \sqrt{\frac{8k_{\mathrm{B}}T}{\pi m}} S$ (формула (5.35)), используя формулу (5.39), получаем:

$$\frac{\mathrm{d}N}{N} = -\frac{1}{4} \cdot \frac{S}{V} \sqrt{\frac{8k_{\mathrm{B}}T}{\pi m}} \mathrm{d}t = 3\frac{\mathrm{d}T}{T}. \qquad (5.40)$$

Обозначим постоянную для данного сосуда, не изменяющуюся со временем величину $\frac{S}{V}\sqrt{\frac{k_{\mathrm{B}}}{2\pi m}} = 6\alpha$. (5.41)

Тогда уравнение (5.40) принимает вид:

$$3\frac{\mathrm{d}T}{T^{3/2}} = -6\alpha \mathrm{d}t. \qquad (5.42)$$

Интегрируя получившееся уравнение, находим:

$$3\int_{T_0}^{T} \frac{\mathrm{d}T}{T^{3/2}} = -6\alpha \int_0^t \mathrm{d}t \;\rightarrow\; -3 \cdot 2\left(\frac{1}{\sqrt{T}} - \frac{1}{\sqrt{T_0}}\right) = -6\alpha t,$$

откуда получаем искомую зависимость температуры от времени :

$$T(t) = \frac{T_0}{\left(1 + \alpha\sqrt{T_0} \cdot t\right)^2}. \qquad (5.43)$$

Проведем *количественную оценку* для азота (молярная масса $\mu = 28 \cdot 10^{-3}$ кг/моль) в сосуде объемом $V = 1$ м^3 при $T_0 = 300$ К. Пусть $S = 0{,}01$ мкм^2. Тогда

$$\alpha = \frac{1}{6} \cdot \frac{S}{V} \sqrt{\frac{R}{2\pi\mu}} \approx 1{,}15 \cdot 10^{-10}\,\mathrm{c}^{-1}\mathrm{K}^{-1/2}.$$

Зависимость $T(t)$ имеет вид: $T(t) = 300 / \left(1 + 2{,}0 \cdot 10^{-9} t\right)^2$, т.е. температура уменьшится в два раза приблизительно через 6,3 лет.

Ответ: по мере вылета молекул температура газа в сосуде понижается; $T(t)=\dfrac{T_0}{\left(1+\alpha\sqrt{T_0}\cdot t\right)^2}$, где $\alpha=\dfrac{1}{6}\cdot\dfrac{S}{V}\sqrt{\dfrac{R}{2\pi\mu}}$.

Задача 5.2.9. В тонкостенном сосуде объемом V находится идеальный газ при температуре T. Молярная масса газа μ. Сосуд помещен в вакуум. В стенке сосуда образуется очень малое отверстие площади S. Определить время t_0, по истечении которого давление газа в сосуде уменьшится на α%. Температура газа в сосуде поддерживается постоянной.

Решение

Будем считать, что истечение газа происходит настолько медленно, что распределение скоростей остается максвелловским. За время dt количество молекул в сосуде уменьшится на величину вылетевших молекул

$$\mathrm{d}N=\mathrm{d}(nV)=-\frac{1}{4}Sn\langle v\rangle\mathrm{d}t \text{ молекул,}$$

где n — средняя концентрация молекул в сосуде непосредственно перед вылетом dN молекул, $\langle v\rangle=\sqrt{\dfrac{8k_{\mathrm{B}}T}{\pi m}}$ — средняя скорость молекул в сосуде.

Разделяя переменные, получаем уравнение:

$$\frac{\mathrm{d}n}{n}=-\frac{S}{4V}\langle v\rangle\mathrm{d}t,$$

откуда находим:

$$n=n_0\exp\left(-\frac{S\langle v\rangle}{4V}t\right)=n_0e^{-t/\tau}, \qquad (5.44)$$

где n_0 — начальная концентрация молекул в сосуде, $\tau=\dfrac{4V}{S\langle v\rangle}$.

Поскольку $p=nk_{\mathrm{B}}T$ и $T=\mathrm{const}$ по условию задачи, давление в сосуде изменяется с течением времени по закону:

$$p=p_0e^{-t/\tau}, \qquad (5.45)$$

где $p_0=n_0k_{\mathrm{B}}T$ — начальное давление.

Когда давление газа в сосуде уменьшится на α%, оно станет равным $p = (1 — 0{,}01\alpha)p_0$:

$$(1-0{,}01\alpha)\,p_0 = p_0 e^{-t_0/\tau},$$

откуда получаем искомое время:

$$t_0 = \tau \ln(1-0{,}01\alpha) = \frac{4V}{S\langle v\rangle}\ln(1-0{,}01\alpha) = \frac{4V}{S}\sqrt{\frac{\pi\mu}{8RT}}\ln(1-0{,}01\alpha).$$

Ответ: $t_0 = \dfrac{4V}{S}\sqrt{\dfrac{\pi\mu}{8RT}}\ln(1-0{,}01\alpha)$.

5.3. Задачи для самостоятельного решения

Задача 5.3.1. Определить, какая доля молекул идеального газа:

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

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

Ответ:

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

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

Задача 5.3.2. Идеальный газ имеет молярную массу μ 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: $\langle v_x\rangle = 0$; $\langle |v_x|\rangle = 2\int\limits_0^\infty v_x f(v_x)\mathrm{d}v_x = \sqrt{\dfrac{2RT}{\pi\mu}}$.

Задача 5.3.3. Записать 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 $(v_\perp, v_\perp \pm \mathrm{d}v_\perp)$?

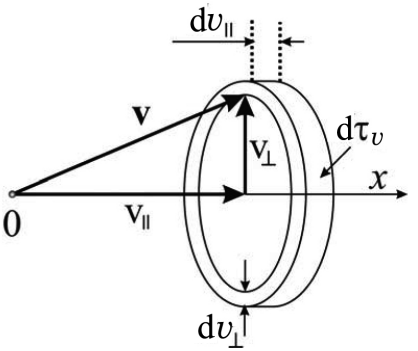


Рис. 5.8. Направления скорости молекул идеального газа и ее проекций.

Ответ: (см. рис. 5.8)

$$f\left(v_x, v_\perp\right) = \left(\frac{m}{2\pi k_\mathrm{B} T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m v_x^2 + m v_\perp^2}{2 k_\mathrm{B} T}\right) \cdot 2\pi v_\perp ;$$

$$\frac{\mathrm{d}N(v_\perp, v_\perp \pm \mathrm{d}v_\perp)}{N_0} = \left(\frac{m}{k_\mathrm{B} T}\right) \exp\left(-\frac{m v_\perp^2}{2 k_\mathrm{B} T}\right) v_\perp \mathrm{d}v_\perp .$$

Задача 5.3.4. Найти долю молекул идеального газа, скорости которых отличаются от наиболее вероятной скорости не более чем на $\alpha = 1\%$.

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

Задача 5.3.5. При какой температуре плотности вероятности для скоростей молекулы кислорода $v_1 = 300$ м/с и $v_2 = 600$ м/с одинаковы?

Ответ: $T = -\dfrac{\mu\left(v_2^2 - v_1^2\right)}{4R\ln\left(v_1 / v_2\right)} \approx 380$ K .

Задача 5.3.6. Во сколько раз должна измениться температура, чтобы максимум функции плотности вероятности для распределения молекул идеального газа по скоростям уменьшился в α раз?

Ответ: увеличиться в α^2 раз.

Задача 5.3.7. Чему равно отношение числа молекул азота, x-компонента скорости которых лежит в интервале (315 ± 0,3) м/с, к числу молекул с x-компонентой скорости в интервале (515 ± 0,5) м/с при температуре $T = 280$ К?

Ответ: $\dfrac{\Delta N_1}{\Delta N_2} = \exp\left\{-\dfrac{\mu\left(\upsilon_{1x}^2 - \upsilon_{2x}^2\right)}{2RT}\right\} \cdot \dfrac{\delta\upsilon_{1x}}{\delta\upsilon_{2x}} \approx 0{,}22$.

Задача 5.3.8. В закрытом сосуде находится азот при температуре $T = 27°\text{C}$ и давлении $p = 1$ атм. Какое число ΔN молекул азота, имеющих компоненту скорости $\upsilon_\perp \geq \upsilon_0 = 1000$ м/с, перпендикулярную стенке, ударяется ежесекундно о выделенную площадку на этой стенке? Площадь выделенной площадки S = 1 см^2.

Ответ: $\Delta N = S\dfrac{p}{k_\text{B}T}\displaystyle\int_{\upsilon_0}^{\infty}\upsilon_x f(\upsilon_x)\mathrm{d}\upsilon_x = \dfrac{pS}{\sqrt{2\pi m k_\text{B}T}}\exp\left(-\dfrac{\mu\upsilon_0^2}{2RT}\right) =$

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

Задача 5.3.9. 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 S. На какое число молекул ΔN за одну секунду возрастает количество молекул газа в сосуде с меньшим давлением? Какая энергия ΔW переносится за секунду?

Ответ: $\dfrac{\Delta N_{12}}{S} = \dfrac{1}{4}n_1\langle\upsilon_1\rangle = \dfrac{p_1}{\sqrt{2\pi m k_\text{B}T}}$;

$$\frac{\Delta N_{21}}{S} = \frac{1}{4}n_2\langle\upsilon_2\rangle = \frac{p_2}{\sqrt{2\pi m k_\text{B}T}};$$

$$\Delta N = \Delta N_{12} - \Delta N_{21} = \frac{S\Delta p}{\sqrt{2\pi m k_\text{B}T}};$$

$$\Delta W = \Delta W_{12} - \Delta W_{21} = S\Delta p\sqrt{\frac{2k_\text{B}T}{\pi m}}\ ;\ \frac{\Delta W}{\Delta N} = 2k_\text{B}T > \frac{3}{2}k_\text{B}T\ .$$

Глава 6

ЗАКОН ДАЛЬТОНА

6.1. Теоретический материал

Закон Дальтона. Давление p смеси идеальных газов равно сумме парциальных давлений p_i, создаваемых каждым газом:

$$p = \sum_i p_i \,, \tag{6.1}$$

где i = 1, 2, 3,...

Парциальным давлением газа a в смеси идеальных газов a, b, c, d… называется давление, которое создавал бы газ a в отсутствие всех других компонентов (b, c, d…), то есть когда один газ a занимал бы весь объем.

6.2. Задачи с решениями

Задача 6.2.1. В сосуде объемом V= 2 м^3 находится смесь m_1= 4 кг гелия и m_2= 2 кг водорода при температуре t_1 = 27°С. Определить давление и молярную массу смеси газов.

Решение

Парциальные давления гелия p_1 и водорода p_2 по закону Клапейрона – Менделеева равны:

$$p_1 = \frac{m_1 RT}{\mu_1 V}\,, \quad p_2 = \frac{m_2 RT}{\mu_2 V}\,.$$

По закону Дальтона давление смеси газов равно сумме их парциальных давлений:

$$p = p_1 + p_2 = \frac{RT}{V}\left(\frac{m_1}{\mu_1} + \frac{m_2}{\mu_2}\right) = 2{,}49\cdot 10^6 \text{ Па}.$$

Из уравнения Клапейрона – Менделеева для смеси газов

$$p = \frac{(m_1 + m_2)RT}{\mu V}\,,$$

откуда молярная масса смеси газов равна:

$$\mu = \frac{(m_1 + m_2)RT}{pV} = \frac{m_1 + m_2}{m_1/\mu_1 + m_2/\mu_2} = 3\cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}\,.$$

Ответ: $p = p_1 + p_2 = \dfrac{RT}{V}\left(\dfrac{m_1}{\mu_1} + \dfrac{m_2}{\mu_2}\right) = 2{,}49\cdot 10^6$ Па;

$$\mu = \frac{m_1 + m_2}{m_1/\mu_1 + m_2/\mu_2} = 3\cdot 10^{-3}\ \text{кг/моль}.$$

Задача 6.2.2. Сосуд объемом $V = 10$ л содержит смесь водорода и гелия при температуре $t = 27°C$ и давлении $p = 3{,}0$ атм. Масса смеси $m = 3{,}0$ г. Найти отношение массы водорода к массе гелия в данной смеси.

Решение

Давление в сосуде по закону Дальтона равно сумме парциальных давлений, которые определяем из закона Клапейрона – Менделеева:

$$p = \frac{RT}{V}\left(\frac{m_{H_2}}{\mu_{H_2}} + \frac{m_{He}}{\mu_{He}}\right). \qquad (6.2)$$

Общая масса смеси газов равна

$$m = m_{H_2} + m_{He}. \qquad (6.3)$$

Решая совместно уравнения (6.2) и (6.3), находим массы компонент смеси:

$$m_{H_2} = \frac{\mu_{H_2}}{\mu_{He} - \mu_{H_2}}\left(\frac{pV\mu_{He}}{RT} - m\right);$$

$$m_{He} = \frac{\mu_{He}}{\mu_{He} - \mu_{H_2}}\left(m - \frac{pV\mu_{H_2}}{RT}\right).$$

Отношение массы водорода к массе гелия в смеси составляет:

$$\frac{m_{H_2}}{m_{He}} = \frac{1 - mRT/(pV\mu_{He})}{mRT/(pV\mu_{H_2}) - 1} \approx 1{,}5.$$

Ответ: $\dfrac{m_{H_2}}{m_{He}} = \dfrac{1 - mRT/(pV\mu_{He})}{mRT/(pV\mu_{H_2}) - 1} \approx 1{,}5.$

Задача 6.2.3. Три баллона емкостями $V_1 = 3$ л, $V_2 = 7$ л и $V_3 = 5$ л наполнены соответственно кислородом при давлении $p_1 = 2\cdot 10^5$ Па, азотом при давлении $p_2 = 3\cdot 10^5$ Па и углекислым газом при давлении $p_3 = 1\cdot 10^5$ Па при одной и той же температуре. После

соединения баллонов между собой образуется смесь газов той же температуры. Определить давление в смеси после установления теплового равновесия.

Решение

Масса i-го газа равна:

$$m_i = \frac{\mu_i p_i V_i}{RT},$$

его парциальное давление в смеси газов после их соединения составляет:

$$p_{i\,\text{парц}} = m_i RT \Big/ \left(\mu_i \cdot \sum_{i=1}^{3} V_i \right).$$

По закону Дальтона давление в смеси газов равно сумме парциальных давлений:

$$p = \frac{RT \cdot \sum m_i}{\left(\sum \mu_i\right) \cdot \left(\sum V_i\right)} = \frac{\left(\mu_1 p_1 V_1 + \mu_2 p_2 V_2 + \mu_3 p_3 V_3\right)}{\left(\mu_1 + \mu_2 + \mu_3\right)\left(V_1 + V_2 + V_3\right)} \approx 0{,}64 \cdot 10^5\,\text{Па}.$$

Ответ: $p = \dfrac{\left(\mu_1 p_1 V_1 + \mu_2 p_2 V_2 + \mu_3 p_3 V_3\right)}{\left(\mu_1 + \mu_2 + \mu_3\right)\left(V_1 + V_2 + V_3\right)} \approx 0{,}64 \cdot 10^5\,\text{Па}.$

Задача 6.2.4. Плотность воздуха с парами воды при температуре T и давлении p равна ρ. Определить парциальное давление водяных паров p_{H_2O} в смеси.

Решение

Индексом 1 будем обозначать параметры, относящиеся к парам воды, а индексом 2 — относящиеся к воздуху. Парциальные давления «сухого» воздуха и паров воды выразим из уравнения состояния идеального газа:

$$p_1 = \frac{\rho_1 RT}{\mu_1}; \quad p_2 = \frac{\rho_2 RT}{\mu_2}.$$

Давление в сосуде по закону Дальтона равно сумме парциальных давлений:

$$p = RT\left(\frac{\rho_1}{\mu_1} + \frac{\rho_2}{\mu_2}\right). \qquad (6.4)$$

Плотность воздуха с парами воды равна:

$$\rho = m/V = (m_1 + m_2)/V = \rho_1 + \rho_2. \qquad (6.5)$$

Выражая ρ_2 из (6.5), подставляем его в (6.4) и получаем:

$$p = \frac{RT}{\mu_1\mu_2}\left[\mu_1\rho + (\mu_2 - \mu_1)\rho_1\right]. \qquad (6.6)$$

Учитывая, что $p_1 = \dfrac{\rho_1 RT}{\mu_1}$, из уравнения (6.6) находим:

$$p_1 = \frac{p\mu_2 - \rho RT}{\mu_2 - \mu_1}.$$

Ответ: $p_{H_2O} = \dfrac{p\mu_{возд} - \rho RT}{\mu_{возд} - \mu_{H_2O}}$.

Задача 6.2.5. В закрытом сосуде находится идеальный двухатомный газ. При увеличении температуры в $n = 2{,}5$ раза давление газа увеличилось в $k = 3$ раза. Какая часть молекул α газа диссоциировала на атомы?

Решение

После диссоциации αN молекул газа (N — полное число молекул до диссоциации) числа молекул в сосуде равны: $N_1 = (1 - \alpha)N$ двухатомных и $N_2 = 2\alpha N$ одноатомных. При этом парциальные давления одно- и двухатомных молекул составляют:

$$p_1^{(1)} = n_1 kT_1 \text{ и } p_1^{(2)} = n_2 kT_1,$$

где $n_1 = N_1/V$ и $n_2 = N_2/V$ — концентрации одно- и двухатомных молекул соответственно.

По закону Дальтона давление в получившейся смеси молекул равно сумме их парциальных давлений:

$$p_1 = \left[N_1 + N_2\right]kT_1/V.$$

Используя уравнения Клапейрона – Менделеева для начального и конечного состояний газа, можно записать:

$$p_0 V = NkT_0;$$

$$p_1 V = \left[(1-\alpha)N + 2\alpha N\right]kT_1.$$

Деля почленно второе уравнение на первое, получаем:

$$1 + \alpha = \frac{p_1 T_0}{p_0 T_1} = \frac{k}{n},$$

откуда

$$\alpha = k/n - 1 = 0{,}2 .$$

Ответ: $\alpha = k/n - 1 = 0{,}2$.

Задача 6.2.6. В сосуде находится молекулярный водород. При его нагреве до некоторой температуры часть α молекул водорода диссоциировала на атомы, а давление в сосуде оказалось равным p_1. После увеличения этой температуры в n раз оказалась диссоциирована на атомы часть β первоначального количества молекул. Найти давление в сосуде при конечной температуре.

Решение

Пусть первоначальное количество двухатомных молекул в сосуде равно N. При первой температуре газа T в сосуде будет находиться

$$(1-\alpha)N = \frac{(1-\alpha)m}{\mu_1} N_{\text{A}}$$

двухатомных молекул и $2\alpha N = \dfrac{2\alpha m}{\mu_1} N_{\text{A}}$ одноатомных, где μ_1 — молярная масса молекулярного водорода, $\mu_2 = \mu_1/2$ — атомарного, m –общая масса газа.

По закону Дальтона давление в сосуде равно сумме парциальных давлений $p_i = N_i kT / V$ (N_i — число молекул i-ого сорта). Таким образом, давление p_1 равно:

$$p_1 = \frac{(1-\alpha)/\mu_1 + 2\alpha/\mu_1}{V} mRT = \frac{1+\alpha}{\mu_1 V} mRT \qquad (6.7)$$

(в формуле учтено, что $N_{\text{A}}k = R$).

Аналогично, после увеличения температуры до nT, когда диссоциировала часть β молекул, давление в сосуде станет:

$$p_2 = \frac{1+\beta}{\mu_1 V} mRnT . \qquad (6.8)$$

Деля почленно уравнение (6.8) на (6.7), определяем новое давление в сосуде:

$$p_2 = p_1 \frac{(1+\beta)\, n}{1+\alpha} .$$

Ответ: $p_2 = p_1 \dfrac{(1+\beta)\, n}{1+\alpha}$.

Задача 6.2.7. В тонкостенном сосуде находится смесь идеальных газов с молярными массами μ_1 и $\mu_2 = 4\mu_1$ и одинаковыми концентрациями. Объем сосуда V, температура поддерживается постоянной. Сосуд помещен в вакуумную камеру. В стенке сосуда образуется малое отверстие площадью S. Определить температуру смеси, если отношение парциальных давлений газов через время τ стало равным η.

Решение

Используя формулу (5.28) для частоты ударов молекул о единичную площадку, находим, что за время dt число молекул каждого газа $N_i(t)$ из находящихся в сосуде в момент времени t, убывает на величину

$$\mathrm{d}N_i = -\frac{N_i(t)}{4V}\langle v_i \rangle S\mathrm{d}t\,. \tag{6.9}$$

Разделяя переменные в уравнении (6.9) и интегрируя, получаем:

$$N_i(t) = N_0 \exp\left(-\frac{S\langle v_i \rangle}{4V}t\right), \tag{6.10}$$

где N_0 — начальное число молекул каждого газа (по условию задачи концентрации газов в начальный момент одинаковы, поэтому их число будет одним и тем же), $\langle v_i \rangle = \sqrt{8RT/(\pi\mu_i)}$ — средняя скорость молекул.

Поскольку давление и концентрация молекул связаны соотношением

$$p = nkT\,,$$

то через время τ число молекул второго газа будет в η раз больше, чем первого (так как $\langle v_1 \rangle > \langle v_2 \rangle$):

$$N_0 \exp\left(-\frac{S\langle v_2 \rangle}{4V}\tau\right) = \eta N_0 \exp\left(-\frac{S\langle v_1 \rangle}{4V}\tau\right).$$

Подставляя $\langle v_1 \rangle$ и $\langle v_2 \rangle$, получаем:

$$\exp\left(-\frac{S}{V}\sqrt{\frac{RT}{2\pi\mu_2}}\tau\right) = \eta \exp\left(-\frac{S}{V}\sqrt{\frac{RT}{2\pi\mu_1}}\tau\right),$$

откуда с учетом того, что $\mu_2 = 4\mu_1$, находим температуру смеси:

$$T = \frac{2\pi}{R\tau^2}\left[\frac{V\ln\eta}{S\left(1/\sqrt{\mu_1} - 1/\sqrt{\mu_2}\right)}\right]^2 = \frac{8\pi\mu_1}{R\tau^2}\left(\frac{V\ln\eta}{S}\right)^2.$$

Ответ: $T = (8\pi\mu_1 / R)\cdot\left(V\ \ln\eta/S\right)^2$.

Задача 6.2.8. При испытаниях баллон, содержащий некоторое количество азота, разрывается при температуре $t_1 = 627°C$. Если заполнить такой же баллон смесью втрое меньшего (по массе) количества азота и вдвое меньшего (по массе) количества неизвестного газа, он разорвется при температуре $t_2 = 600°C$. Найти молярную массу неизвестного газа.

Решение

Баллон разрывается, когда давление газа превышает некоторое предельно допустимое значение p_0. Поэтому давление кислорода в баллоне в момент его разрыва

$$p_0 = \frac{m}{\mu_{N_2}}\cdot\frac{RT_1}{V}.$$

Когда разрывается баллон, содержащий смесь азота и неизвестного газа, давление смеси в нем достигает того же значения p_0. Используя закон Дальтона, находим давление смеси газов в момент разрыва баллона:

$$p_0 = \left(\frac{m/3}{\mu_{N_2}} + \frac{m/2}{\mu_x}\right)\frac{RT_2}{V}.$$

Подставляя найденное ранее значение p_0, получаем:

$$\frac{mRT_1}{\mu_{N_2}V} = \left(\frac{m/3}{\mu_{N_2}} + \frac{m/2}{\mu_x}\right)\frac{RT_2}{V},$$

откуда находим молярную массу неизвестного газа:

$$\mu_x = \frac{3\mu_{N_2}T_2}{2\,(3T_1 - T_2)} = \frac{3\cdot 28\cdot 873}{2\cdot(3\cdot 900 - 873)} \approx 20 \text{ г/моль}.$$

Следовательно, неизвестный газ — неон.

Ответ: $\mu_x = \dfrac{3\mu_{N_2}T_2}{2\,(3T_1 - T_2)} = 20$ г/моль.

6.3. Задачи для самостоятельного решения

Задача 6.3.1. В сосуде объемом V при температуре T находится смесь ν_1 молей водорода, ν_2 молей кислорода и ν_3 молей аргона. Определить давление смеси и её среднюю молярную массу.

Ответ: $p = (\nu_1 + \nu_2 + \nu_3)RT / V$; $\mu = \dfrac{\mu_1\nu_1 + \mu_2\nu_2 + \mu_3\nu_3}{\nu_1 + \nu_2 + \nu_3}$.

Задача 6.3.2. В сосуде содержатся ν_1 молей гелия и ν_2 молей водорода при температуре T_1 и давлении p_1. Смесь газов нагревают до температуры T_2, при этом все молекулы водорода диссоциируют на атомы. Найти новое давление в сосуде.

Ответ: $p_2 = \dfrac{p_1 T_2 (\nu_1 + 2\nu_2)}{T_1 (\nu_1 + \nu_2)}$.

Глава 7

ТЕОРЕМА О РАВНОМЕРНОМ РАСПРЕДЕЛЕНИИ КИНЕТИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ ПО СТЕПЕНЯМ СВОБОДЫ. БРОУНОВСКОЕ ДВИЖЕНИЕ

7.1. Теоретический материал

Число степеней свободы — число независимых переменных, с помощью которых определяется положение системы в пространстве.

Теорема о равномерном распределении кинетической тепловой энергии по степеням свободы. В состоянии термодинамического равновесия средняя кинетическая энергия, приходящаяся на каждую степень свободы атомно-молекулярной системы, равна $k_{\text{В}}T/2$.

Альтернативная формулировка: в состоянии термодинамического равновесия на каждый квадратичный член в выражении для энергии частицы в среднем приходится энергия, равная $k_{\text{В}}T/2$.

Средняя энергия, приходящаяся на одну молекулу идеального газа. В самом общем случае энергия сложной молекулы включает в себя кинетическую энергию поступательного движения (число степеней свободы $i_{\text{п}} = 3$), кинетическую энергию вращательного движения (полное число вращательных степеней свободы $i_{\text{вр}}$) и суммарную энергию (кинетическую и потенциальную), приходящуюся на каждую колебательную степень свободы (полное число колебательных степеней свободы $i_{\text{кол}}$).

По теореме о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы на каждую поступательную и вращательную степени свободы приходится энергия $k_{\text{В}}T/2$.

При гармонических колебаниях для каждой колебательной степени свободы средняя потенциальная энергия $\langle \varepsilon_{\text{пот}} \rangle$ равна средней кинетической энергии $\langle \varepsilon_{\text{кин}} \rangle$. Поэтому на основании теоремы о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы можно считать, что на каждую колебательную степень свободы в среднем приходится энергия:

$$\langle \varepsilon_{\text{кол}} \rangle = 2 \cdot \frac{k_{\text{В}}T}{2} = k_{\text{В}}T \ . \qquad (7.1)$$

Если обозначить

$$i = i_{\text{п}} + i_{\text{вр}} + 2i_{\text{кол}}\,, \tag{7.2}$$

то средняя тепловая энергия, приходящаяся на одну молекулу идеального газа, равна:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{i}{2} k_{\text{B}} T\ . \tag{7.3}$$

Характеристические температуры θ, при которых происходит возбуждение какой-либо (вращательной или колебательной) степени свободы молекулы, определяются из условия:

$$E_{\min} = k_{\text{B}}\theta,$$

где $E_{\min}$ — минимальная энергия возбуждения данной степени свободы.

Полное число степеней свободы у молекулы, состоящей из N атомов, равно $3N$.

У *объемных* молекул полное число вращательных степеней свободы $i_{\text{вр}} = 3$. У *линейных* молекул (когда все атомы выстроены вдоль одной линии) момент инерции молекулы относительно оси, соединяющей атомы, можно считать пренебрежимо малым ($J \to 0$). В результате этого вклад в кинетическую энергию от вращения вокруг этой оси также пренебрежимо мал и надо учитывать только 2 вращательных степени свободы.

Число колебательных степеней свободы у *объемных* молекул составляет:

$$i_{\text{кол}} = 3N - i_{\text{п}} - i_{\text{вр}} = 3N - 3 - 3 = 3N - 6\,,$$

так как $i_{\text{п}} = 3$ и $i_{\text{вр}} = 3$.

Для *линейной* молекулы

$$i_{\text{кол}} = 3N - 5\,,$$

поскольку вращательная степень свободы относительно оси молекулы отсутствует.

В то же время, число *различных* нормальных мод колебаний молекулы связано с ее симметрией, которая определяется пространственным расположением ядер в молекуле.

Ниже изображены (рис. 7.1, 7.2) конфигурации возможных нормальных колебаний в разных молекулах, даны частоты этих колебаний и температуры возбуждения соответствующих мод.

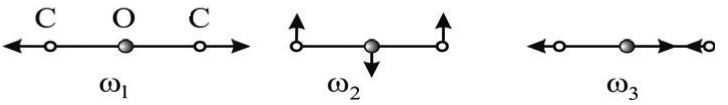


Рис. 7.1. Трехатомная линейная молекула CO_2:

Частоты колебаний	ω_1	ω_2	ω_3
[10^{14}·рад/с]	2,52	1,26	4,43
Температура возбуждения, [К]	1920	960	3370

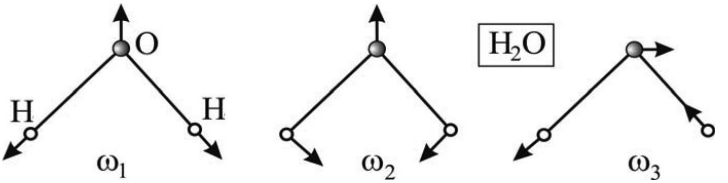


Рис. 7.2. Трехатомная молекула воды H_2O.

Частота колебаний	ω_1	ω_2	ω_3
[10^{14}·рад/с]	6,89	3,00	7,08
Температура возбуждения, [К]	5240	2280	5390

Если молекула не имеет элементов пространственной симметрии, то число различных нормальных колебательных мод для неё равно числу колебательных степеней свободы. При наличии элементов симметрии некоторые нормальные моды становятся вырожденными, то есть неотличимыми друг от друга, а их частоты тождественно равны. В частности, у молекулы CO_2 мода колебаний с частотой ω_2 вырождена: с такой же частотой происходят аналогичные колебания в плоскости, перпендикулярной плоскости рис. 7.1.

Броуновское движение. *Броуновское движение* — это хаотическое (беспорядочное) тепловое движение *броуновской частицы* под действием ударов молекул окружающей среды. *Броуновской* называется частица, находящаяся в среде (в жидкости или газе) во взвешенном состоянии. Вместе с молекулами среды броуновская частица образует единую термодинамическую систему. Броуновская частица имеет размеры, значительно превосходящие размеры молекул среды, в которой она находится. Броуновская частица может совершать как поступательное, так и вращательное движения.

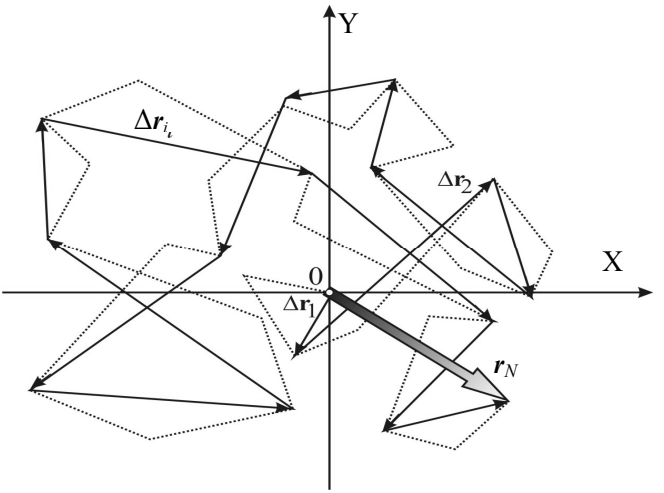
Причиной броуновского движения являются флуктуации силы, действующей на броуновскую частицу со стороны молекул среды, которые возникают в результате флуктуаций суммарного импуль-

са, передаваемого молекулами среды, ударяющимися о броуновскую частицу.

Рассмотрим только поступательное движение броуновской частицы, фиксируя положение её центра масс 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 $\Delta \boldsymbol{r}_i$ (см. рис. 7.3). Через N измерений, то есть через время $t = N \cdot \Delta t$, броуновская частица удалится от своего первоначального положения на расстояние, равное длине вектора $\mathbf{r}_N = \sum_{i=1}^{N} \Delta \mathbf{r}_i$.

Рис. 7.3. "Траектория" броуновской частицы в виде ломаной



линии, образованной векторами смещений $\Delta \boldsymbol{r}_i$ частицы за равные промежутки времени Δt (сплошная линия) и промежутки времени $\Delta t / 2$ (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. 7.3).

Общая картина броуновского движения описывается законом Эйнштейна для среднего квадрата смещения частицы $\left\langle (\Delta x)^2 \right\rangle$ вдоль любого направления *x*. Если за время между двумя измерениями происходит достаточно большое число столкновений частицы с молекулами среды, то $\left\langle (\Delta x)^2 \right\rangle$ пропорционально этому времени *t*:

$$\left\langle (\Delta x)^2 \right\rangle = 2Dt\,, \tag{7.4}$$

где *D* — коэффициент, который определяется сопротивлением, оказываемым вязкой средой движущейся в ней частице. Для сферических частиц радиуса *r* он находится по *формуле Стокса*:

$$D = \frac{k_{\text{B}}T}{6\pi\eta r}\,, \tag{7.5}$$

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 $\left\langle (\Delta\varphi)^2 \right\rangle$ пропорционально времени наблюдения:

$$\left\langle (\Delta\varphi)^2 \right\rangle = 2D_{\text{вр}}t\,, \tag{7.6}$$

где $D_{\text{вр}}$ — коэффициент, равный для сферической частицы:

$$D_{\text{вр}} = \frac{k_{\text{B}}T}{8\pi\eta r^3}\,. \tag{7.7}$$

7.2. Задачи с решениями

Задача 7.2.1. Считая водород идеальным газом, найти среднюю энергию молекулы водорода при температуре 25°С и атмосферном давлении. Во сколько раз изменилась бы средняя энергия молекулы водорода при нагревании газа до 6500 К?

Решение

Для водорода характеристические температуры возбуждения вращательных и колебательных степеней свободы составляют:

$$T_{\text{вр}} = 85{,}5\ \text{К}\,, \quad T_{\text{кол}} = 6410\ \text{К}\,.$$

При комнатной температуре возбуждаются степени свободы, соответствующие поступательному и вращательному движению молекул водорода. При этом колебательная степень свободы еще "заморожена", не возбуждается (рис. 7.4).

С учетом этого энергия молекулы водорода равна сумме 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. 7.4).

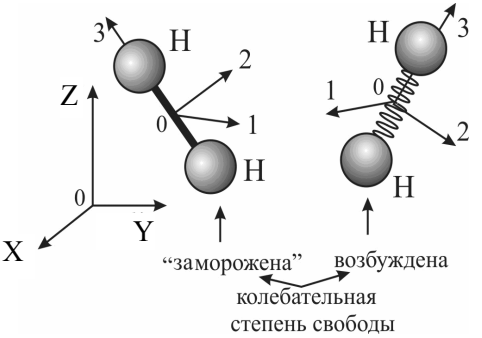


Рис. 7.4. Модели двухатомной молекулы H_2 с "замороженной" и возбужденной колебательной степенью свободы.

Для определения средней кинетической энергии молекулы водорода используем теорему о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы:

$$\left\langle \varepsilon_{H_2} \right\rangle = i\frac{k_B T}{2} = \frac{5}{2}k_B T \approx 1{,}04 \cdot 10^{-20}\,\text{Дж}.$$

При температуре выше $T_{кол} = 6410$ К в молекуле водорода возбуждены все степени свободы. Ее средняя энергия при этих температурах равна:

$$\left\langle \varepsilon(T > T_{кол}) \right\rangle = i \cdot \frac{k_B T}{2} = \left(i_п + i_{вр} + 2i_{кол}\right)\frac{k_B T}{2} = (3+2+2)\frac{k_B T}{2} = \frac{7}{2}k_B T.$$

Следовательно, при нагревании от температуры $T_1 = 298$ К до $T_2 = 6500$ К средняя энергия молекулы водорода возросла бы в

$$n = \frac{(7/2)T_2}{(5/2)T_1} = 1{,}4 \cdot \frac{6500}{298} \approx 30{,}5 \text{ раз.}$$

Ответ: $\left\langle \varepsilon_{H_2} \right\rangle = ik_B T / 2 = (5/2)k_B T \approx 1{,}04 \cdot 10^{-20}$ Дж; при повышении температуры до 6500 К средняя энергия молекулы увеличилась бы в 30,5 раз.

Задача 7.2.2. Определить число и вид степеней свободы молекул газа, средняя энергия которых равна $(7/2)k_B T$.

Решение

В состоянии термодинамического равновесия средняя энергия, приходящаяся на каждую поступательную и вращательную степень свободы, равна $k_B T/2$, а на колебательную степень свободы $k_B T$. Поступательных степеней свободы у любой молекулы всегда 3, вращательных может быть 0 (одноатомные молекулы), 2 (двухатомные и линейные трехатомные молекулы) и 3 (объемные трехатомные и многоатомные молекулы). Количество колебательных степеней свободы определяется формулой $i_{кол} = (3N - 6)$ для объемных молекул и $i_{кол} = (3N - 5)$ для линейных.

В соответствии с этим получаем, что число степеней свободы разных видов равно: 3 поступательных, 2 вращательных и 1 колебательная (двухатомные молекулы).

Ответ: 3 поступательных, 2 вращательных и 1 колебательная.

Задача 7.2.3. При нагревании некоторого газа до температуры, когда "включились" все колебательные степени свободы, средняя энергия молекулы увеличилась в 1,4 раза. Считая, что при начальной температуре вращательные степени свободы молекул были возбуждены, определить число атомов в молекуле газа.

Решение

Средняя энергия, приходящаяся на каждую поступательную и вращательную степень свободы, равна $k_B T/2$, а на колебательную степень свободы — $k_B T$. Если у молекулы ″заморожены″ колебательные степени свободы, её средняя энергия равна

тельные степени свободы, её средняя энергия равна $\langle \varepsilon_1 \rangle = 3k_{\text{B}}T$ для объемных молекул и $\langle \varepsilon_1 \rangle = (5/2)k_{\text{B}}T$ для линейных молекул. При возбуждении колебательных степеней свободы средняя энергия молекулы становится $\langle \varepsilon_2 \rangle = (3 + i_{\text{кол}})k_{\text{B}}T$ для объемных и $\langle \varepsilon_2 \rangle = (5/2 + i_{\text{кол}})k_{\text{B}}T$ для линейных молекул.

Так как по условию задачи при "включении" колебательных степеней свободы средняя энергия молекулы увеличивается в 1,4 раза, получаем:

для объемных молекул

$$\frac{\langle \varepsilon_2 \rangle}{\langle \varepsilon_1 \rangle} = \frac{\left(3 + i_{\text{кол}}\right) k_{\text{B}}T}{3k_{\text{B}}T} = 1 + \frac{i_{\text{кол}}}{3} = 1{,}4\,,$$

откуда находим: $i_{\text{кол}} = 4{,}2$, что невозможно, так как $i_{\text{кол}}$ — целое число;

для линейных молекул

$$\frac{\langle \varepsilon_2 \rangle}{\langle \varepsilon_1 \rangle} = \frac{\left(5/2 + i_{\text{кол}}\right) k_{\text{B}}T}{(5/2)k_{\text{B}}T} = 1 + \frac{2i_{\text{кол}}}{5} = 1{,}4\,,$$

откуда $i_{\text{кол}} = 1$.

Следовательно, молекула является линейной.

Количество колебательных степеней свободы для линейных молекул, состоящих из N атомов, определяется формулой $i_{\text{кол}} = 3N - 5$. Используя найденное значение $i_{\text{кол}} = 1$, определяем число атомов в молекуле:

$$3N - 5 = 1\,,$$

откуда $N = 2$.

Ответ: молекулы состоят из 2 атомов.

Задача 7.2.4. Расстояние между атомами азота в молекуле N_2 равно $\ell = 0{,}11\,\text{нм}$. Считая атомы азота материальными точками, определить среднеквадратичную угловую скорость вращения молекулы азота при комнатной температуре $T = 300$К.

Решение

Используя теорему о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы, можно записать

$$\frac{J\left\langle \omega^2 \right\rangle}{2} = \frac{1}{2} k_{\text{B}} T \,, \qquad (7.8)$$

где J — центральный момент инерции молекулы азота, ω – угловая скорость вращения молекулы, k_{B} – константа Больцмана, T – температура.

Центральный момент инерции молекулы относительно оси, перпендикулярной линии, соединяющей атомы азота, равен

$$J = m\ell^2/2 \,, \qquad (7.9)$$

где m – масса атома, равная $m = \mu / N_{\text{A}}$, N_{A} — число Авогадро, μ — молярная масса атомарного азота.

Учитывая (7.9), из (7.8) получаем:

$$\sqrt{\left\langle \omega^2 \right\rangle} = \frac{1}{\ell}\sqrt{\frac{2RT}{\mu}} = \frac{1}{0{,}11\cdot 10^{-9}}\sqrt{\frac{2\cdot 8{,}31\cdot 300}{14\cdot 10^{-3}}} \approx 5{,}4\cdot 10^{12}\,\text{рад/с} \,. \qquad (7.10)$$

Ответ: $\left\langle \omega \right\rangle = \frac{1}{\ell}\sqrt{\frac{2RT}{\mu}} \approx 5{,}4\cdot 10^{12}\,\text{рад/с}$.

Задача 7.2.5. 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:

$$\frac{J\left\langle \omega_x^2 \right\rangle}{2} = \frac{J\left\langle \omega_y^2 \right\rangle}{2} = \frac{1}{2} k_{\text{B}} T \,, \qquad (7.11)$$

где $\sqrt{\left\langle \omega^2 \right\rangle}$ — среднеквадратичная угловая скорость вращения молекулы.

Из (7.11) получаем:

$$\sqrt{\left\langle \omega^2 \right\rangle} = \sqrt{\frac{k_{\text{B}}T}{J}} = \sqrt{\frac{1{,}38\cdot 10^{-23}\cdot 323}{1{,}9\cdot 10^{-46}}} \approx 1{,}5\cdot 10^{12}\,\text{рад/с} \,.$$

Ответ: $\sqrt{\left\langle \omega^2 \right\rangle} = \sqrt{\dfrac{k_{\text{B}}T}{J}} \approx 1{,}5 \cdot 10^{12}$ рад/с .

Задача 7.2.6. Доказать, что средний квадрат смещения $\left\langle \Delta r_t^2 \right\rangle$ броуновской частицы пропорционален времени *t*.

Решение

Используем метод разбиения времени наблюдения *t* на независимые временные интервалы Δt .

Так как движение частицы вдоль оси OX равновероятно в обоих направлениях, то $\left\langle \Delta x_i \right\rangle = 0$ и среднее смещение частицы вдоль оси OX в течение *N* интервалов Δt также равно нулю:

$$\left\langle \Delta x_N \right\rangle = \left\langle \sum_{i=1}^{N} \Delta x_i \right\rangle = \sum_{i=1}^{N} \left\langle \Delta x_i \right\rangle = 0 .$$

Средний квадрат смещения частицы вдоль оси OX составляет:

$$\left\langle \Delta x_N^2 \right\rangle = \left\langle \left[\sum_{i=1}^{N} \Delta x_i \right]^2 \right\rangle = \left\langle \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \Delta x_i \Delta x_j \right\rangle = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \left\langle \Delta x_i \Delta x_j \right\rangle .$$

Поскольку движения в разные интервалы времени независимы, то при $i \neq j$

$$\left\langle \Delta x_i \Delta x_j \right\rangle = \left\langle \Delta x_i \right\rangle \left\langle \Delta x_j \right\rangle = 0 .$$

Поэтому средний квадрат смещения частицы вдоль оси OX равен:

$$\left\langle \Delta x_N^2 \right\rangle = \sum_{i=1}^{N} \left\langle \Delta x_i^2 \right\rangle = N \cdot \delta^2 ,$$

где учтено, что для всех интервалов времени $\left\langle \Delta x_i^2 \right\rangle = \delta^2$.

Учитывая, что $N = t / \Delta t$, получаем:

$$\left\langle \Delta x_N^2 \right\rangle = \left\langle \Delta x_t^2 \right\rangle = \frac{\delta^2}{\Delta t} \cdot t . \qquad (7.12)$$

Формула (7.12) аналогична формуле, полученной Эйнштейном:

$$\left\langle \Delta x_t^2 \right\rangle = 2Dt , \qquad (7.13)$$

где D — коэффициент диффузии. В данном случае

$$D = \frac{\delta^2}{2\Delta t}.$$

Поскольку $\left\langle \Delta r_N^2 \right\rangle = \left\langle \Delta x_N^2 + \Delta y_N^2 + \Delta z_N^2 \right\rangle = 3\left\langle \Delta x_N^2 \right\rangle$, то

$$\left\langle \Delta r_N^2 \right\rangle = 3\sum_{i=1}^{N}\left\langle \Delta x_i^2 \right\rangle = 3N\delta^2 = 3\frac{\delta^2}{\Delta t}\cdot t = 6Dt. \qquad (7.14)$$

Заметим, что формулы (7.12) и (7.14) справедливы для описания хаотического (случайного) движения любой частицы при условии независимости ее движения в каком-либо интервале времени Δt_i от движения в предыдущем временном интервале Δt_{i-1}. Например, они применимы для описания движения одной из молекул жидкости.

Ответ: $\left\langle \Delta r_N^2 \right\rangle = 6Dt$.

Задача 7.2.7. Броуновская частица находится в среде с коэффициентом сил вязкого трения b. Температура системы T. Определить коэффициент диффузии D, входящий в формулу (7.13).

Решение

Броуновская частица движется под действием случайной силы f, возникающей за счет беспорядочных ударов молекул среды о частицу, и сил вязкого трения, пропорциональных скорости частицы.

Запишем уравнение движения броуновской частицы вдоль оси OX, выразив x-компоненту силы трения в виде: $f_{\text{тр}\,x} = -bx'$, где b = const. Получим уравнение:

$$mx'' = -bx' + f_x, \qquad (7.15)$$

где m — масса броуновской частицы, f_x — компонента случайной силы вдоль оси OX.

Для нахождения $\left\langle x^2 \right\rangle = \left\langle \Delta x_t^2 \right\rangle$ умножим уравнение (7.15) на x и учтем, что

$$xx'' = (x^2/2)'' - (x')^2;$$

$$xx' = (x^2/2)',$$

а затем усредним обе части уравнения по ансамблю броуновских частиц, учитывая при этом, что средняя от производной по времени равна производной от средней величины, поскольку усреднение

производится по ансамблю частиц и, следовательно, переставимо с операцией дифференцирования по времени.

При этом уравнение (7.15) примет вид:

$$(m/2)\left(\left\langle x^2\right\rangle\right)''-\left\langle m\left(x'\right)^2\right\rangle=-(b/2)\left(\left\langle x^2\right\rangle\right)'+\left\langle f_x x\right\rangle. \quad (7.16)$$

Для $\left\langle x^2\right\rangle$ используем формулу (7.13): $\left\langle \Delta x_t^2\right\rangle = 2Dt$. Тогда $\left\langle x^2\right\rangle' = 2D$ и $\left\langle x^2\right\rangle'' = 0$. Для определения среднего квадрата x-компоненты скорости $\left\langle (x')^2\right\rangle$ используем теорему о равномерном распределении энергии по степеням свободы: $\left\langle mv_x^2/2\right\rangle = k_{\text{B}}T/2$. Поскольку координата x частицы и f_x являются независимыми случайными величинами, то $\left\langle f_x x\right\rangle = 0$. В результате уравнение (7.16) принимает вид:

$$0 - k_{\text{B}}T = -bD + 0,$$

откуда находим величину коэффициента диффузии:

$$D = \frac{k_{\text{B}}T}{b}. \quad (7.17)$$

Так как смещения броуновской частицы в любом направлении равновероятны, то $\left\langle x^2\right\rangle = \left\langle y^2\right\rangle = \left\langle z^2\right\rangle = \left\langle r^2\right\rangle/3$ и для среднего квадрата смещения броуновской частицы по формуле (7.14) получаем:

$$\left\langle r_t^2\right\rangle = \frac{6k_{\text{B}}T}{b}t. \quad (7.18)$$

Замечания

1. Если моделировать броуновскую частицу шариком с радиусом R, то коэффициент силы вязкого трения в жидкости может быть выражен *из формулы Стокса* $f = 6\pi\eta R v$, где η — коэффициент вязкости жидкости: $b = 6\pi\eta R$. В этом случае имеем:

$$\left\langle r_t^2\right\rangle = \frac{k_{\text{B}}T}{\pi\eta R}t. \quad (7.19)$$

Из (7.19) 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 (7.18) и (7.19) соответствуют наиболее вероятному смещению для ансамбля частиц. Число частиц в ансамбле, имею-

щих заданное среднеквадратичное смещение, описывается распределением Гаусса с максимумом, задаваемым формулами (7.18) и (7.19).

Ответ: $D = \dfrac{k_{\text{B}}T}{b}$.

Задача 7.2.8. На невесомой нерастяжимой нити подвешен маленький шарик (рис. 7.5). Длина нити $l = 3$ см, масса шарика $m = 30$ мг. Маятник может совершать колебания в одной плоскости. Найти среднеквадратичное флуктуационное отклонение маятника при температуре $t = 27°$C.

Решение

Маятник можно рассматривать как статистическую систему (броуновскую частицу), находящуюся в тепловом равновесии с окружающей средой при температуре T и 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:

$$\sigma_\varphi^2 = \left\langle \left(\varphi - \langle\varphi\rangle\right)^2 \right\rangle = \langle\varphi^2\rangle \neq 0.$$

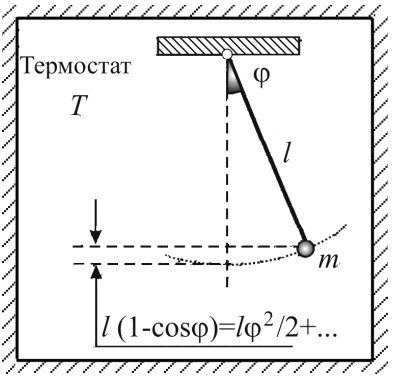


Рис. 7.5.Термостат с маятником, совершающим малые флуктуационные колебания.

Для определения флуктуационного отклонения маятника $\sqrt{\langle\varphi^2\rangle}$ используем теорему о равномерном распределении энергии по степеням свободы в статистической системе. Энергия статистической системы (броуновской частицы массы m) есть энергия математического маятника и может быть записана в виде:

$$\varepsilon = \frac{J\dot{\varphi}^2}{2} + U_{\text{пот}} = \frac{ml^2\dot{\varphi}^2}{2} + mg(1-\cos\varphi)l\ .$$

При малых отклонениях $\left(\cos\varphi \sim 1-\varphi^2/2\right)$ колебания гармонические. Учитывая, что средние значения кинетической и потенциальной энергий гармонических колебаний равны, и применяя теорему о равномерном распределении энергии по степеням свободы, получаем:

$$\left\langle \frac{mgl\varphi^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{ml^2\varphi^2}{2} \right\rangle = \frac{k_{\text{B}}T}{2}\ ,$$

откуда находим среднее флуктуационное отклонение маятника:

$$\left\langle \varphi^2 \right\rangle = \frac{k_{\text{B}}T}{mgl}\ , \quad \sqrt{\left\langle \varphi^2 \right\rangle} = \sqrt{\frac{k_{\text{B}}T}{mgl}}\ .$$

Производя численную оценку, получаем:

$$\sqrt{\left\langle \varphi^2 \right\rangle} = \sqrt{\frac{1{,}38\cdot 10^{-23}\cdot 300}{30\cdot 10^{-6}\cdot 9{,}8\cdot 3\cdot 10^{-2}}} \approx 2{,}2\cdot 10^{-8}\,\text{рад} \cong 1{,}3\cdot 10^{-6}\,\text{град}\ .$$

Ответ: $\sqrt{\left\langle \varphi^2 \right\rangle} = \sqrt{\frac{k_{\text{B}}T}{mgl}} \approx 1{,}3\cdot 10^{-6}\,\text{град}$.

Задача 7.2.9. 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 $\left\langle \varphi^2 \right\rangle$.

Решение

По теореме о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы для средней кинетической энергии вращательного движения зеркальца имеем:

$$J\left\langle \dot{\varphi}^2 \right\rangle/2 = k_{\text{B}}T/2\ , \tag{7.20}$$

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:

$$\left\langle J\dot{\varphi}^2/2 \right\rangle = \left\langle D\varphi^2/2 \right\rangle. \tag{7.21}$$

Из (7.20) и (7.21) получаем:

$$\langle \varphi^2 \rangle = \frac{k_B T}{D} = \frac{1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{9{,}4 \cdot 10^{-16}} \approx 4{,}4 \cdot 10^{-6}\ (\text{рад}^2).$$

Ответ: $\langle \varphi^2 \rangle = \frac{k_B T}{D} \approx 4{,}4 \cdot 10^{-6}$ рад^2.

7.3. Задачи для самостоятельного решения

Задача 7.3.1. 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 $D_2 = 0{,}3 \cdot 10^{-9}\,\text{м}^2/\text{с}$. Определить среднеквадратичное смещение молекулы формамида за Δt = 10 минут. Полагая форму молекулы формамида шарообразной, оценить 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 Å.

Задача 7.3.2. В молекуле воды существует три типа колебательного движения атомов со следующими частотами: $\omega_1 = 3{,}0 \cdot 10^{14}$ рад/с, $\omega_2 = 6{,}9 \cdot 10^{14}$ рад/с и $\omega_3 = 7{,}1 \cdot 10^{14}$ рад/с. Приравнивая среднюю энергию тепловых колебаний и энергию кванта колебательного движения $\hbar\omega$, оценить температуру, при которой возбуждаются колебания всех трех типов. Какой тепловой колебательной энергией обладал бы один моль воды при этой температуре?

Ответ: $T = \hbar\omega_3 / k_B \approx 5 \cdot 10^3\,\text{К}$, $W = 3RT \approx 120\,\text{кДж}$.

Задача 7.3.3. 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: $m = \frac{\sqrt{\chi k_B T}}{g}$.

Глава 8
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БОЛЬЦМАНА

8.1. Теоретический материал

Если газ имеет температуру T и находится в потенциальном поле, то вероятность $\mathrm{d}P_{\mathrm{B}}(x,y,z)$, с которой молекула газа, обладающая потенциальной энергией $U(x,y,z)$, имеет координаты в интервале значений $(x,\ x+\mathrm{d}x)$, $(y,\ y+\mathrm{d}y)$, $(z,\ z+\mathrm{d}z)$ описывается **распределением Больцмана**

$$\mathrm{d}P_{\mathrm{B}}(x,y,z) = A\exp\left(-\frac{U(x,y,z)}{k_{\mathrm{B}}T}\right)\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z\,. \qquad (8.1)$$

Константа A находится из условия нормировки распределения:

$$\int\limits_V \mathrm{d}P_{\mathrm{B}}(\mathbf{r}) = 1\,,$$

то есть

$$\int\limits_V A\exp\left(-\frac{U(\mathbf{r})}{k_{\mathrm{B}}T}\right)\mathrm{d}\tau_{\mathbf{r}} = 1\,, \qquad (8.2)$$

где интегрирование проводится по всему пространству объема V, $\mathrm{d}\tau_{\boldsymbol{r}}$ — элемент объема в координатном пространстве, находясь в котором молекула имеет потенциальную энергию $U(\mathbf{r})$.

В частности, элемент объема в декартовых координатах может быть записан в виде: $\mathrm{d}\tau(\mathbf{r}) = \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$.

Идеальный газ в потенциальном поле Земли. В декартовой системе координат, ось Z которой направлена вертикально вверх относительно поверхности Земли, потенциальная энергия молекулы зависит только от координаты z. Если принять потенциальную энергию молекулы на поверхности Земли (в точке $z = 0$) равной нулю, то на высоте z

$$U(z) = mgz\,, \qquad (8.3)$$

где m — масса молекулы.

При этом концентрация молекул газа на высоте z в приближении изотермической атмосферы равна

$$n(z) = n(0)\exp\left(-\frac{mgz}{k_{\text{B}}T}\right) = n(0)\exp\left(-\frac{\mu gz}{RT}\right), \qquad (8.4)$$

где $n(0)$ — концентрация молекул на поверхности Земли, μ — молярная масса газа.

Плотность $\rho(z)$ газа на высоте z над поверхностью Земли (в приближении изотермической атмосферы) выражается формулой

$$\rho(z) = \rho(0)\exp\left(-\frac{mgz}{k_{\text{B}}T}\right) = \rho(0)\exp\left(-\frac{\mu gz}{RT}\right), \qquad (8.5)$$

где $\rho(0) = mn(0) = \dfrac{\mu}{N_{\text{A}}}n(0)$.

Учитывая связь давления и концентрации $p = nk_{\text{B}}T$, получаем формулу для давления газа на высоте z (в приближении изотермической атмосферы):

$$p(z) = p(0)\exp\left(-\frac{mgz}{k_{\text{B}}T}\right) = p(0)\exp\left(-\frac{\mu gz}{RT}\right), \qquad (8.6)$$

где $p(0) = n(0)k_{\text{B}}T$.

8.2. Задачи с решениями

Задача 8.2.1. N_0 молекул идеального газа находятся при температуре T в закрытом вертикальном цилиндрическом сосуде в поле силы тяжести (рис. 8.1). Высота цилиндра H, площадь основания S, масса одной молекулы m. Определить: 1) зависимость концентрации молекул газа от высоты; 2) изменение этой зависимости при изменении 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. 8.1), 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

$$\mathrm{d}V = S\mathrm{d}z.$$

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

$$U(z) = mgz\,, \tag{8.7}$$

где m — масса молекулы.

Распределение Больцмана для молекул идеального газа, находящихся в поле силы тяжести, имеет вид:

$$\mathrm{d}P_{\mathrm{B}}(z) = A\exp\left(-\frac{mgz}{k_{\mathrm{B}}T}\right)S\mathrm{d}z\,, \tag{8.8}$$

где плотность вероятности

$$f_{\mathrm{B}}(z) = AS\exp\left(-\frac{mgz}{k_{\mathrm{B}}T}\right). \tag{8.9}$$

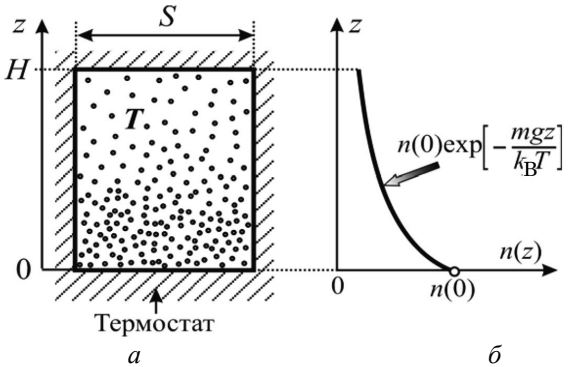


Рис. 8.1 *а* — N_0 молекул идеального газа в закрытом вертикальном цилиндрическом сосуде (термостате) при температуре T. Высота цилиндра H, площадь основания S; *б* — зависимость концентрации молекул $n(z)$ от высоты z.

Константу A определяем из условия нормировки:

$$\int_0^H A\exp\left(-\frac{mgz}{k_{\mathrm{B}}T}\right)S\mathrm{d}z = 1\,,$$

$$A = \left\{S\int_0^H \exp\left(-\frac{mgz}{k_{\mathrm{B}}T}\right)\mathrm{d}z\right\}^{-1} = \frac{a/(H\cdot S)}{1-\exp(-a)}\,, \tag{8.10}$$

где $a = \dfrac{mgH}{k_{\mathrm{B}}T} = \dfrac{\mu gH}{RT}$ — безразмерная величина, молярная масса $\mu = N_{\mathrm{A}}m$, R — универсальная газовая постоянная, N_{A} — число Авогадро.

Используя распределение (8.8), определим число частиц d$N(z)$, находящихся в слое с координатами $(z, z+\mathrm{d}z)$, то есть в объеме $\mathrm{d}V = S\mathrm{d}z$:

$$\mathrm{d}N(z) = N_0 \mathrm{d}P_{\mathrm{B}}(z), \tag{8.11}$$

и концентрацию молекул в слое $(z, z+\mathrm{d}z)$:

$$n(z) = \frac{\mathrm{d}N(z)}{S\mathrm{d}z} = \frac{N_0 \mathrm{d}P_{\mathrm{B}}(z)}{S\mathrm{d}z} = N_0 A \exp\left(-\frac{mgz}{k_{\mathrm{B}}T}\right). \tag{8.12}$$

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 (8.12):

$$n(0) = A \cdot N_0, \tag{8.13}$$

или с плотностью вероятности нахождения молекулы у дна сосуда — с помощью соотношения (8.9):

$$f_{\mathrm{B}}(0) = A \cdot S. \tag{8.14}$$

С учетом (8.13) зависимость концентрации (8.12) молекул от высоты имеет вид

$$n(z) = n(0) \cdot \exp\left(-\frac{mgz}{k_{\mathrm{B}}T}\right) \tag{8.15}$$

и представлена на рис. 8.1*б*.

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

$$n(0) = AN_0 = \langle n \rangle \frac{a}{1-\exp(-a)}, \tag{8.16}$$

где $a = \dfrac{mgH}{k_{\mathrm{B}}T}$.

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

а) при *низких* температурах $a = \dfrac{mgH}{k_{\text{B}}T} = \dfrac{\mu gH}{RT} >> 1$ и

$$n(0) \approx \langle n \rangle \cdot \frac{mgH}{k_{\text{B}}T} \to \infty ,$$

то есть все молекулы собираются на дне сосуда;

б) при *высоких* температурах $a = \dfrac{mgH}{k_{\text{B}}T} << 1$ и

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

т.е. плотность молекул на дне приближается к среднему значению.

В случае высоких температур плотность молекул на высоте z равна:

$$n(z; T >> mgH / k_{\text{B}}) \approx \langle n \rangle \left[1 + \frac{mgH}{2k_{\text{B}}T} \right] \exp\left(-\frac{mgz}{k_{\text{B}}T} \right) \approx$$

$$\approx \langle n \rangle \left[1 + \frac{mgH}{2k_{\text{B}}T} \right] \left[1 - \frac{mgz}{k_{\text{B}}T} \right]$$

(при выводе приведенного соотношения было использовано разложения в ряд Тейлора по малому параметру x функции $e^{-x} \approx 1 - x$, где $x = \dfrac{mgz}{k_{\text{B}}T}$).

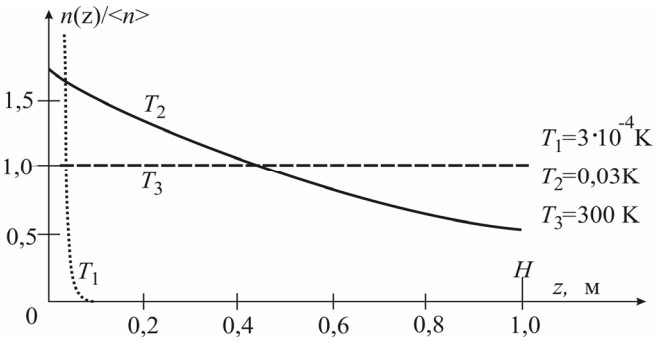


Рис. 8.2. Зависимость концентрации молекул n (нормированной на $\langle n \rangle$) от z для трех температур: $T_1 \to 0$, $T_2 > mgH/k_{\text{B}}$, $T_3 >> mgH/k_{\text{B}}$ (μ = 30 г/моль, H = 1 м).

На рис. 8.2 представлены зависимости $n(z)$ для трех температур: $T_1 < T_2 < T_3$, ($T_1 \to 0$, $T_2 > mgH/k_\text{B}$, $T_3 >> mgH/k_\text{B}$).

При $T \to \infty$ концентрация $n(z) \to \langle n \rangle$, что соответствует равномерному распределению частиц по высоте. Заметим, что площадь под кривой $n(z)$ есть константа, равная $\int_0^H n(z)\,\mathrm{d}z = \dfrac{N_0}{S}$.

Рассчитаем *координату центра масс* газа.

Координата центра масс z_c по определению равна:

$$z_c = \frac{\int z\rho(z)S\mathrm{d}z}{\int \rho(z)S\mathrm{d}z} = \frac{\int_0^H z \cdot mn(z) \cdot S\,\mathrm{d}z}{mN_0} = \frac{1}{N_0}\int_0^H zn(z)\,S\mathrm{d}z =$$

$$= \langle z \rangle = \frac{n(0)}{\langle n \rangle} \cdot \frac{H}{a^2}\int_0^a y\exp(-y)\mathrm{d}y, \qquad (8.17)$$

где ρ — плотность газа, $y = \dfrac{mgz}{k_\text{B}T}$.

Учитывая, что $\int_0^a y\exp(-y)dy = 1-(1+a)\exp(-a)$, и используя выражение (8.16), для координаты центра масс получаем:

$$z_c = \frac{a}{1-\exp(-a)} \cdot \frac{H}{a^2}\left[1-(1+a)\exp(-a)\right] = H \cdot \frac{\mathrm{e}^a-(1+a)}{a(e^a-1)}. \qquad (8.18)$$

В предельных случаях:

а) низких температур ($T \to 0$, $a = \dfrac{mgH}{k_\text{B}T} >> 1$):

$$z_c \approx \frac{H}{a} = \frac{k_\text{B}T}{mg} \to 0;$$

б) высоких температур ($T \to \infty$, $a = \dfrac{mgH}{k_\text{B}T} << 1$):

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

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

(при выводе приведенного соотношения было использовано разложение в ряд Тейлора по малому параметру a функции $\frac{1}{1+a/2} \approx 1 - \frac{a}{2}$).

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

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

Таким образом,

$$\langle \varepsilon_{\text{пот}} \rangle = mgH \frac{e^a - (1+a)}{a(e^a - 1)} = k_{\text{B}}T \frac{\exp\left(\frac{mgH}{k_{\text{B}}T}\right) - \left(1 + \frac{mgH}{k_{\text{B}}T}\right)}{\exp\left(\frac{mgH}{k_{\text{B}}T}\right) - 1} . \quad (8.19)$$

Зависимость средней потенциальной энергии молекулы от температуры T (рис. 8.3*а*) и от обратной температуры $1/T$ (рис. 8.3*б*) аналогична зависимости $z_c(T)$, т.е.

а) при низких температурах ($T \to 0,\ a = \frac{mgH}{k_{\text{B}}T} >> 1$):

$$\langle \varepsilon_{\text{пот}} \rangle \approx k_{\text{B}}T ; \quad (8.20)$$

б) при высоких температурах ($T \to \infty,\ a = \frac{mgH}{k_{\text{B}}T} << 1$):

$$\langle \varepsilon_{\text{пот}} \rangle \approx \frac{mgH}{2}\left(1 - \frac{mgH}{6k_{\text{B}}T}\right) \to \frac{mgH}{2}. \quad .(8.21)$$

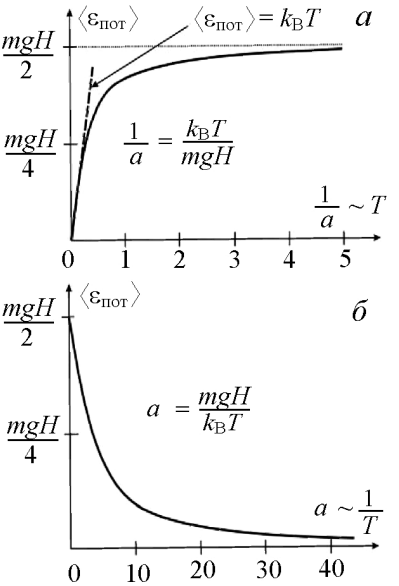


Рис. 8.3. Зависимости $<\varepsilon_{\text{пот}}>$ от $\frac{1}{a} = \frac{k_{\text{B}}T}{mgH} \sim T$ (*а*) и от $a = \frac{mgH}{k_{\text{B}}T} \sim \frac{1}{T}$ (*б*)

Численные оценки для воздуха ($\mu = 29$ г/моль) при комнатной температуре $T = 300$ К и $H = 1$ м дают:

$$a = \frac{mgH}{k_{\text{B}}T} = \frac{\mu gH}{RT} \approx 1{,}2 \cdot 10^{-4} << 1\,,$$

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

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

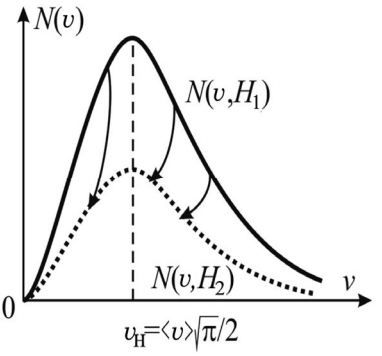


Рис. 8.4. Зависимость концентрации молекул, обладающих скоростями v, от величины v на высоте H_1 над поверхностью Земли и на высоте $H_2 > H_1$.

Однако отношение числа быстрых и медленных молекул (определяемое распределением 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. 8.4 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 $\langle v_1 \rangle = \langle v_2 \rangle$, откуда $T_1 = T_2$.

Ответ: 1) $n(z) = n(0) \cdot \exp\left(-\frac{mgz}{k_{\text{B}}T}\right)$;

2) при низких температурах $n(0) \approx \langle n \rangle \cdot \dfrac{mgH}{k_{\text{B}}T} \to \infty$, все молекулы собираются на дне сосуда; в случае высоких температур плотность молекул на высоте z:

$$n(z;T >> mgH / k_{\text{B}}) \approx \langle n \rangle \left[1 + \frac{mgH}{2k_{\text{B}}T}\right]\left[1 - \frac{mgz}{k_{\text{B}}T}\right];$$

3) $z_c = H \cdot \dfrac{\mathrm{e}^a - (1+a)}{a(e^a - 1)}$, где $a = \dfrac{mgH}{k_{\text{B}}T}$;

4) $$\langle \varepsilon_{\text{пот}} \rangle = k_{\text{B}}T \frac{\exp\left(\dfrac{mgH}{k_{\text{B}}T}\right) - \left(1 + \dfrac{mgH}{k_{\text{B}}T}\right)}{\exp\left(\dfrac{mgH}{k_{\text{B}}T}\right) - 1}.$$

Задача 8.2.2. 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 $\langle \varepsilon_{\text{пот}} \rangle$ 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

1). Направим ось Z перпендикулярно поверхности Земли вверх, начало отсчета $z = 0$ выберем на поверхности Земли (рис. 8.5).

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

$$\mathrm{d}P_m(z) = A \cdot \exp\left(-\frac{mgz}{k_\mathrm{B}T}\right) \cdot 4\pi\left(R_3 + z\right)^2 \mathrm{d}z\,, \qquad (8.22)$$

где $4\pi\left(R_3 + z\right)^2 \mathrm{d}z$ — объем сферического слоя атмосферы толщины dz на высоте z, R_3 — радиус Земли.

Если полное число молекул массой m обозначить N_{0m}, то на высоте z в слое толщиной dz находится $\mathrm{d}N_m(z) = N_{0m}\mathrm{d}P_m(z)$ молекул, а их концентрация равна:

$$n_m(z) = \frac{\mathrm{d}N_m(z)}{4\pi\left(R_3 + z\right)^2 \mathrm{d}z} = N_{0m} A \exp\left[-\frac{mgz}{k_\mathrm{B}T}\right] =$$

$$= n_m(0)\exp\left[-\frac{mgz}{k_\mathrm{B}T}\right]. \qquad (8.23)$$

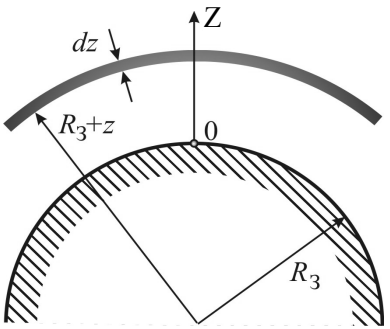


Рис. 8.5. К расчету концентрации молекул в атмосфере Земли. Темной полоской толщиной dz выделен слой атмосферы.

Коэффициент $n_m(0)$ перед экспонентой представляет собой концентрацию молекул с массой m у поверхности Земли:

$$n_m(0) = N_{0m} \cdot A\,. \qquad (8.24)$$

Прежде чем определить значение константы A в распределении молекул, обратим внимание на показатель степени экспоненты в распределении Больцмана (8.22):

$$-\frac{mgz}{k_\mathrm{B}T} = -\left(\frac{mgR_3}{k_\mathrm{B}T}\right)\frac{z}{R_3}\,.$$

Для средней молярной массы молекул воздуха $\mu = 29$ г/моль при температуре $T = 273$ К получаем:

$$\frac{mgR_3}{k_\mathrm{B}T} \cdot \frac{z}{R_3} = \frac{\mu g R_3}{RT} \cdot \frac{z}{R_3} \approx \frac{29 \cdot 10^{-3} \cdot 9{,}8 \cdot 6400 \cdot 10^3}{8{,}3 \cdot 273} \cdot \frac{z}{R_3} \approx 800\frac{z}{R_3}\,.$$

Это означает, что вероятность имеет существенные значения только для $z << R_3$, и в этом случае можно положить:

$$(R_3 + z)^2 \approx R_3^2\,. \qquad (8.25)$$

Распределение (8.22) принимает вид:

$$\mathrm{d}P_m(z) \approx A \cdot \exp\left(-\frac{mgz}{k_\mathrm{B}T}\right) \cdot 4\pi R_3^2 \mathrm{d}z\,. \qquad (8.26)$$

Константа A находится из условия нормировки $\int_0^\infty \mathrm{d}P_m(z) = 1$:

$$A \cdot 4\pi R_3^2 \cdot \frac{k_\mathrm{B}T}{mg} \int_0^\infty e^{-x} \mathrm{d}x = 1\,,$$

$$A = \frac{mg}{k_\mathrm{B}T 4\pi R_3^2}\,. \qquad (8.27)$$

Окончательно для вероятности получаем:

$$\mathrm{d}P_m(z) \approx \frac{mg}{k_\mathrm{B}T} \exp\left(-\frac{mgz}{k_\mathrm{B}T}\right) \mathrm{d}z\,, \qquad (8.28)$$

а концентрация молекул на высоте z равна:

$$n(z) \approx n(0) \exp\left(-\frac{mgz}{k_\mathrm{B}T}\right) = n(0) \exp\left(-\frac{\mu g z}{RT}\right). \qquad (8.29)$$

Зависимость от высоты концентраций молекул разных газов, входящих в атмосферу Земли, различна: чем тяжелее молекулы, тем быстрее убывает их концентрация с увеличением высоты. На рис. 8.6 представлены зависимости от высоты концентраций молекул, имеющих разные массы m_1 и $m_2 > m_1$:

$$n_1(z) \approx n_1(0) \exp\left[-\frac{m_1 g z}{k_\mathrm{B}T}\right], \qquad n_2(z) \approx n_2(0) \exp\left[-\frac{m_2 g z}{k_\mathrm{B}T}\right].$$

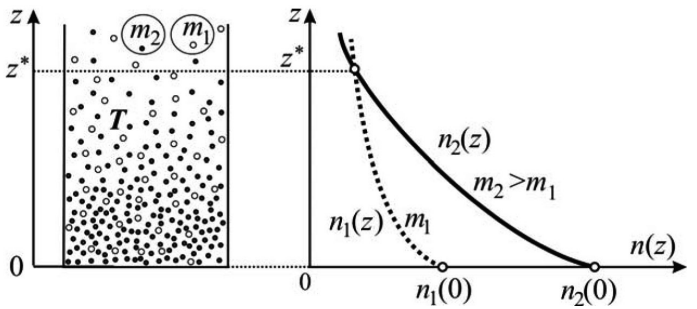


Рис. 8.6. Изменение с высотой z концентрации молекул, имеющих разные массы $m_1 < m_2$, при температуре T.

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

$$\xi(z) = \frac{n_1(z)}{n_2(z)} = \xi(0) \cdot \exp\left[\frac{\Delta m\, gz}{k_{\mathrm{B}} T}\right], \qquad (8.30)$$

где $\xi(0)$ — отношение концентраций газов у поверхности Земли.

При постоянной температуре 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 в атмосфере содержится $\alpha_1 = 5{,}2 \cdot 10^{-4}$% гелия (He) и $\alpha_2 = 78$% азота (N_2).

Принимая, что в 1 м^3 содержится число Лошмидта N_{L} молекул, получаем, что концентрации гелия и азота у поверхности Земли составляют:

$$n_1(\mathrm{He}, z = 0) = \alpha_1 N_{\mathrm{L}} \text{ и } n_2(\mathrm{N}_2, z = 0) = \alpha_2 N_L .$$

Отношение концентраций $\xi(z^*)$ молекул азота и гелия на искомой высоте z^* по условию задачи равно единице, т.е. с учетом формулы (8.30) можно записать:

$$\xi(z^*) = \frac{n_1(\mathrm{He}, z^*)}{n_2(\mathrm{N}_2, z^*)} = \frac{\alpha_1 N_{\mathrm{L}}}{\alpha_2 N_{\mathrm{L}}} \cdot \exp\left(\frac{\Delta m g z^*}{k_{\mathrm{B}} T}\right) =$$

$$= \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \exp\left(\frac{\Delta\mu g z^*}{RT}\right) = 1 , \qquad (8.31)$$

где $\Delta\mu$ — разность молярных масс азота и гелия.

Из (8.31) получаем:

$$z^* = \frac{RT}{(\mu_2 - \mu_1)\, g} \ln \frac{\alpha_2}{\alpha_1} .$$

Численная оценка дает:

$$z^* = \frac{8{,}3 \cdot 300}{(28 - 4) \cdot 10^{-3} \cdot 9{,}8} \ln \frac{78}{5{,}2 \cdot 10^{-4}} \approx 1{,}26 \cdot 10^5 \text{ м} = 126 \text{ км} .$$

2). *Среднюю потенциальную энергию одной молекулы* можно найти по формуле для средних значений при известной вероятности распределения $\mathrm{d}P_m(z)$:

$$\langle \varepsilon_{\text{пот}} \rangle = \int_0^\infty mgz\,\mathrm{d}P_m(z) = \int_0^\infty \frac{mgz}{k_\text{B}T}\exp\left(-\frac{mgz}{k_\text{B}T}\right)\mathrm{d}z = k_\text{B}T\int_0^\infty xe^{-x}\mathrm{d}x =$$

$$= k_\text{B}T\left(-xe^{-x} - e^{-x}\right)\Big|_0^\infty = k_\text{B}T,$$

где введена новая переменная $x = \dfrac{mgz}{k_\text{B}T}$.

3). Оценим *полное число молекул N_0 в изотермической атмосфере*. При вычислении будем считать все молекулы одинаковыми со средней молярной массой μ. Тогда можно воспользоваться полученным распределением (8.29) для концентрации молекул на высоте z и записать:

$$N_0 = \int_0^\infty n(z)\cdot 4\pi(R_3 + z)^2\,\mathrm{d}z = \int_0^\infty n(0)\cdot\exp\left(-\frac{mgz}{k_\text{B}T}\right)\cdot 4\pi(R_3 + z)^2\,\mathrm{d}z \approx$$

$$\approx n(0)\cdot 4\pi R_3^2\int_0^\infty \exp\left(-\frac{mgz}{k_\text{B}T}\right)\cdot\left(1 + 2\frac{z}{R_3} + \ldots\right)\mathrm{d}z \approx n(0)\cdot 4\pi R_3^2 z_0\,, \quad (8.32)$$

где $n(0)$ — концентрация всех молекул воздуха у поверхности Земли. При вычислении использовалось разложение

$$(R_3 + z)^2 \approx R_3^2(1 + 2z/R_3 + \ldots)\,, \quad (8.33)$$

справедливое при $z/R_3 << 1$, и было введено обозначение: $\dfrac{k_\text{B}T}{mg} = \dfrac{RT}{\mu g} = z_0$.

Принимая концентрацию молекул у поверхности Земли равной числу Лошмидта $N_\text{L} = 2{,}68\cdot 10^{25}$ м$^{-3}$, проведем численную оценку полного числа молекул земной атмосферы:

$$N_0 \approx n(0)\cdot 4\pi R_3^2 z_0 \approx 2{,}7\cdot 10^{25}\cdot 4\pi\left(6{,}4\cdot 10^6\right)^2\cdot 8\cdot 10^3 \approx 10^{44}\,.$$

4, По физическому смыслу z_0 — *это высота, на которой концентрация молекул $n(z_0)$ в e раз меньше $n(0)$*.

Поскольку при температуре $T = 273$К высота

$$z_0 = \frac{RT}{\mu g} = \frac{8{,}3\cdot 273}{29\cdot 10^{-3}\cdot 9{,}8} \approx 8{,}0\text{ км} << R_3 \approx 6400\text{ км}\,, \quad (8.34)$$

то сделанные упрощения (8.25) и (8.33) справедливы. При

вычислениях использовалась средняя молярная масса молекул воздуха $\mu = 29 \cdot 10^{-3}$ кг/моль.

Из (8.32) 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 их концентрации у поверхности Земли. Её называют *высотой изотермической атмосферы*.

Ответ: 1. $n(z) \approx n(0)\exp\left(-\dfrac{mgh}{k_{\text{B}}T}\right) = n(0)\exp\left(-\dfrac{\mu g z}{RT}\right)$;

2. $\langle \varepsilon_{\text{пот}} \rangle = k_{\text{B}}T$;

3. $N_0 \approx n(0) \cdot 4\pi R_3^2 z_0 \approx 10^{44}$;

4. $z_0 = \dfrac{RT}{\mu g} \approx 8{,}0$ км.

Задача 3.2.3. С увеличением высоты h над уровнем моря (примерно до 10 км) температура воздуха изменяется по закону: $T = T_0(1 - ah)$, где a — постоянная величина. По какому закону изменяются с высотой давление воздуха p и его плотность ρ? Давление воздуха на уровне моря равно p_0.

Решение

При изменении высоты на dh давление изменяется на

$$\mathrm{d}p = -\rho g \mathrm{d}h.$$

Учитывая, что согласно уравнению Клапейрона – Менделеева

$$\rho = \frac{p\mu}{RT},$$

получаем уравнение:

$$\mathrm{d}p = -\frac{p\mu g}{RT}\mathrm{d}h = -\frac{p\mu g\,\mathrm{d}h}{RT_0(1 - ah)}. \qquad (8.35)$$

Разделяя переменные в (8.35) и интегрируя, находим:

$$\int_{p_0}^{p} \frac{\mathrm{d}p}{p} = -\frac{\mu g}{RT_0}\int_0^h \frac{\mathrm{d}h}{1 - ah};$$

$$\ln\frac{p}{p_0} = \frac{\mu g}{aRT_0}\ln(1 - ah),$$

откуда получаем зависимость давления воздуха от высоты при $h < 1/a$:

$$p = p_0 (1 - ah)^{\mu g/(aRT_0)}.$$

Плотность воздуха изменяется по закону:

$$\rho = \frac{p\mu}{RT} = \frac{\mu p_0}{RT_0}(1 - ah)^{\left(\frac{\mu g}{aRT_0} - 1\right)}.$$

Ответ: $p = p_0 (1 - ah)^{\mu g/(aRT_0)}$; $\rho = \dfrac{\mu p_0}{RT_0}(1 - ah)^{[\mu g/(aRT_0) - 1]}$.

Задача 3.2.4. Молекулы идеального газа находятся при температуре T в однородном вертикальном потенциальном поле, для которого $\dfrac{\mathrm{d}U(z)}{\mathrm{d}z} = \mathrm{const}$, 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

$$F = -\frac{\mathrm{d}U(z)}{\mathrm{d}z}.$$

В однородном поле эту силу можно записать в виде

$$F = \frac{U(h_2) - U(h_1)}{h_2 - h_1}. \qquad (8.36)$$

Согласно распределению Больцмана концентрации частиц n_1 и n_2 на уровнях h_1 и h_2 равны соответственно:

$$n_1 = n_0 \exp\left(-\frac{U(h_1)}{k_\mathrm{B}T}\right), \quad n_2 = n_0 \exp\left(-\frac{U(h_2)}{k_\mathrm{B}T}\right). \qquad (8.37)$$

Поскольку концентрация частиц больше там, где меньше их потенциальная энергия, то $n_1/n_2 = \eta$. Из отношения концентраций (8.37) находим:

$$\eta = \frac{\exp\left(-\dfrac{U(h_1)}{k_B T}\right)}{\exp\left(-\dfrac{U(h_2)}{k_B T}\right)}. \qquad (8.38)$$

После логарифмирования соотношения (8.38) получаем:

$$U(h_2) - U(h_1) = k_B T \ln\eta,$$

откуда искомая сила, согласно формуле (8.36), равна:

$$F = \frac{k_B T}{h_2 - h_1}\ln\eta.$$

Ответ: $F = \dfrac{k_B T}{h_2 - h_1}\ln\eta$.

Задача 8.2.5. Идеальный газ, имеющий температуру *T,* находится в цилиндрическом сосуде, который вращается вокруг своей оси с угловой скоростью ω (рис. 8.7). 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.

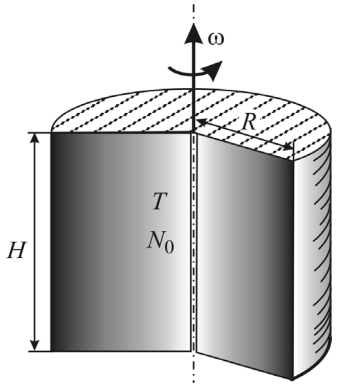


Рис. 8.7. Вращающийся цилиндрический сосуд с газом.

Решение

В неинерциальной системе отсчета, связанной с вращающимся цилиндром, на молекулу идеального газа действует центробежная сила инерции, величина которой зависит от расстояния *r* молекулы до оси вращения:

$$f_{цб} = m\omega^2 r. \qquad (8.39)$$

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 принимается равной нулю:

$$\varepsilon_{\text{пот}} = \int_r^0 \left(\boldsymbol{f} \cdot \mathbf{d}\boldsymbol{r}\right) = \int_r^0 m\omega^2 r \mathrm{d}r = -\frac{1}{2} m\omega^2 r^2 . \qquad (8.40)$$

Вероятность обнаружить молекулу в элементарном объеме $\mathrm{d}V = 2\pi r H \mathrm{d}r$ (тонкий цилиндрический слой с радиусами r и $r + \mathrm{d}r$) определяется распределением Больцмана:

$$\mathrm{d}P_{\mathrm{B}}(r) = A \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\text{пот}}}{k_{\mathrm{B}}T}\right)\mathrm{d}\tau_{\boldsymbol{r}} = A \exp\left(\frac{m\omega^2 r^2}{2k_{\mathrm{B}}T}\right) \cdot 2\pi r H \mathrm{d}r . \qquad (8.41)$$

Константу A находим из условия нормировки:

$$\int_0^R A \exp\left(\frac{m\omega^2 r^2}{2k_{\mathrm{B}}T}\right) 2\pi r H \mathrm{d}r = 1 . \qquad (8.42)$$

Проделаем вычисления:

$$\int_0^R \exp\left(\frac{m\omega^2 r^2}{2k_{\mathrm{B}}T}\right) r \mathrm{d}r = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{m\omega^2} \int_0^a e^y \mathrm{d}y = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{m\omega^2}\left(\exp\frac{m\omega^2 R^2}{2k_{\mathrm{B}}T} - 1\right), \qquad (8.43)$$

где введена новая переменная $y = \dfrac{m\omega^2 r^2}{2k_{\mathrm{B}}T}$ и $a = \dfrac{m\omega^2 R^2}{2k_{\mathrm{B}}T}$.

Подставляя (8.43) в (8.42), находим константу A:

$$A = \frac{m\omega^2}{2\pi H k_{\mathrm{B}}T}\left[\exp\left(\frac{m\omega^2 R^2}{2k_{\mathrm{B}}T}\right) - 1\right]^{-1} = \frac{a}{\pi R^2 H\left(e^a - 1\right)} . \qquad (8.44)$$

Число молекул, имеющих координаты в интервале $(r, r + \mathrm{d}r)$, т.е. находящихся в цилиндрическом слое с радиусами r и $r + \mathrm{d}r$, по определению вероятности равно:

$$\mathrm{d}N(r) = N_0 \mathrm{d}P_{\mathrm{B}}(r) . \qquad (8.45)$$

Концентрацию молекул на расстоянии r от оси вращения находим, поделив число молекул $\mathrm{d}N(r)$ на объем цилиндрического слоя $\mathrm{d}V = 2\pi r H \mathrm{d}r$:

$$n(r) = \frac{\mathrm{d}N(r)}{2\pi r H \mathrm{d}r} = N_0 A \exp\left(\frac{m\omega^2 r^2}{2k_{\mathrm{B}}T}\right) = n_0(\pi R^2 H) \cdot A \exp\left(\frac{m\omega^2 r^2}{2k_{\mathrm{B}}T}\right) =$$

$$= n_0 \frac{a}{e^a - 1} \exp\left(\frac{m\omega^2 r^2}{2k_{\mathrm{B}}T}\right), \qquad (8.46)$$

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

Давление на расстоянии r от оси вращения составляет:

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

$$= n_0 \frac{m\omega^2 R^2 / 2}{\exp\left(\dfrac{m\omega^2 R^2}{2k_{\text{B}}T}\right) - 1} \exp\left(\frac{m\omega^2 r^2}{2k_{\text{B}}T}\right). \quad (8.47)$$

График зависимости давления газа от расстояния r до оси вращения приведен на рис. 8.8.

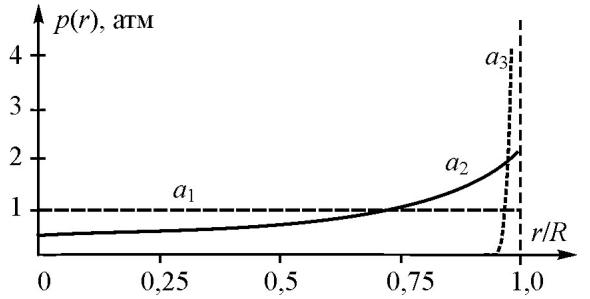


Рис. 8.8. Зависимость давления газа p в сосуде от расстояния r (нормированного на R) от оси вращения при условии, что температура T постоянна и определяется из условия $n_0 k_{\text{B}}T = 1$ атм, где $n_0 = N_0 / (\pi R^2 H)$. Кривые рассчитаны для различных a, соответствующих либо разным скоростям вращения, либо разным температурам: $a_1 = 1{,}5 \cdot 10^{-2}$, $a_2 = 1{,}5$, $a_3 = 75$.

Подставляя в формулу (8.47) $r = R$, получаем давление на боковую стенку цилиндра:

$$p(R) = n_0 \frac{m\omega^2 R^2}{2}\left[1 - \exp\left(-\frac{m\omega^2 R^2}{2k_{\text{B}}T}\right)\right]^{-1}. \quad (8.48)$$

Рассмотрим зависимость давления на стенку цилиндра от температуры.

1) При высоких температурах (или малых скоростях вращения цилиндра) $a_1 = \dfrac{m\omega^2 R^2}{2k_{\text{B}}T} << 1$ и формулу (8.48) можно преобразовать, воспользовавшись разложением в ряд Тейлора по малому параметру a функции $e^{-a} \approx 1 - a$. При этом получим:

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

Полученный результат указывает, что при высоких температурах концентрация молекул около стенки равна средней концентрации молекул в цилиндре при отсутствии вращения, т.е. можно пренебречь влиянием центробежных сил.

2) При низких температурах (или при высоких скоростях вращения цилиндра), т.е. в пределе $a_3 = \dfrac{m\omega^2 R^2}{2k_{\text{B}}T} >> 1$, давление на боковую стенку сосуда равно:

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

где $S = 2\pi RH$ — площадь боковой стенки цилиндра, $f_{\text{цб}} = m\omega^2 R$ — центробежная сила, действующая на молекулу вблизи стенки.

Можно сделать вывод, что при низких температурах давление создается всеми молекулами, собирающимися у стенки сосуда. При этом разупорядочивающим действием теплового движения молекул можно пренебречь.

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

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

Задача 8.2.6. Показать, что в условиях предыдущей задачи средняя потенциальная энергия молекул газа $\langle \varepsilon_{\text{пот}} \rangle \neq k_{\text{B}}T/2$.

Решение

Энергия молекул в потенциальном поле центробежной силы инерции равна $\varepsilon_{\text{пот}} = -m\omega^2 r^2/2$ (потенциальная энергия принимается равной нулю на оси цилиндра). Для нахождения средней потенциальной энергии молекул воспользуемся распределением Больцмана (8.41):

$$-\langle \varepsilon_{\text{пот}} \rangle = \int_0^R \frac{m\omega^2 r^2}{2} \mathrm{d}P(r) = \int_0^R \frac{m\omega^2 r^2}{2} \cdot A \exp\left(\frac{m\omega^2 r^2}{2k_{\text{B}}T}\right) 2\pi r H \mathrm{d}r =$$

$$= \pi m\omega^2 HA \int_0^R r^3 \exp\left(\frac{m\omega^2 r^2}{2k_{\text{B}}T}\right) \mathrm{d}r = \pi m\omega^2 HA \cdot I\,. \quad (8.49)$$

Для вычисления интеграла I введем новую переменную $y = \dfrac{m\omega^2 r^2}{2k_{\text{B}}T}$. Тогда

$$I = 2\left(\frac{k_{\text{B}}T}{m\omega^2}\right)^2 \int_0^a y e^y \mathrm{d}y = 2\left(\frac{k_{\text{B}}T}{m\omega^2}\right)^2 \left[e^y (y-1)\right]\Big|_0^a =$$

$$= 2\left(\frac{k_{\text{B}}T}{m\omega^2}\right)^2 \left[\, e^a (a-1) + 1\right], \quad (8.50)$$

где $a = \dfrac{m\omega^2 R^2}{2k_{\text{B}}T}$.

Подставляя (8.50) в (8.49) и используя значение константы A (8.44), окончательно получаем:

$$\langle \varepsilon_{\text{пот}} \rangle = -k_{\text{B}}T\left(\frac{a\, e^a}{e^a - 1} - 1\right) = \frac{m\omega^2 R^2}{2}\left(\frac{e^a}{e^a - 1} - \frac{1}{a}\right). \quad (8.51)$$

Как видно, зависимость средней потенциальной энергии от температуры имеет довольно сложный характер, причем следует отметить, что $\langle \varepsilon_{\text{пот}} \rangle \neq k_{\text{B}}T/2$, как для кинетической энергии, приходящейся на одну степень свободы.

Полученная зависимость потенциальной энергии от параметра $\dfrac{1}{a} = \dfrac{k_{\text{B}}T}{m\omega^2 R^2/2} \sim T$ представлена на рис. 8.9.

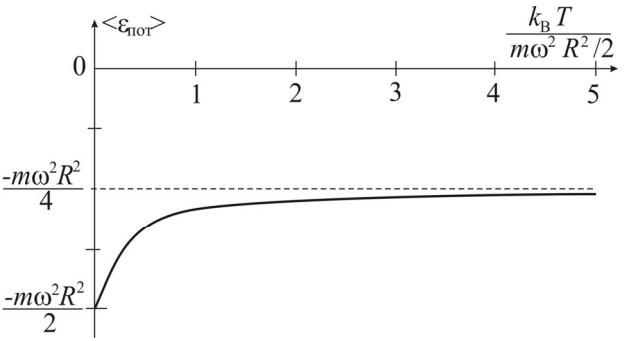


Рис. 8.9. Зависимость средней потенциальной энергии молекул $\langle \varepsilon_{\text{пот}} \rangle$ от параметра $\frac{1}{a} = \frac{k_B T}{m\omega^2 R^2/2} \sim T$.

Проанализируем предельные случаи температурной зависимости средней потенциальной энергии молекул во вращающемся цилиндре.

1). При низких температурах (при $a = \frac{m\omega^2 R^2}{2k_B T} >> 1$):

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

2). При высоких температурах ($a << 1$) воспользуемся разложением в ряд Тейлора по малому параметру a функции $e^{-a} \approx 1 - a + a^2/2$. В итоге получаем:

$$\langle \varepsilon_{\text{пот}} \rangle = -k_B T\left(\frac{a\,e^a}{e^a - 1} - 1\right) = -k_B T\left(\frac{a}{1 - e^{-a}} - 1\right) \approx$$

$$\approx -k_B T\left[\frac{a}{1 - 1 + a - a^2/2} - 1\right] = -k_B T\,\frac{a/2}{1 - a/2} \approx -\frac{k_B T a}{2} = -\frac{m\omega^2 R^2}{4}.$$

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 8.2.7. Закрытый цилиндрический сосуд длиной $l = 3$ м заполнен азотом (N_2) при температуре $T = 300$ К расположен горизонтально и движется с ускорением $a = 30$ м/с^2 вдоль своей

оси. Во сколько раз отличаются силы давления газа на противоположные торцы цилиндра?

Решение

В неинерциальной системе отсчета, связанной с сосудом, на молекулу газа действует сила инерции

$$\boldsymbol{F}_{\text{ин}} = -m\boldsymbol{a}.$$

Направим ось X вдоль оси цилиндра в направлении его движения, выбрав начало отсчета на левом основании сосуда. Потенциальная энергия молекулы при этом равна

$$U = -\int (\boldsymbol{F} \cdot \mathbf{dx}) = amx$$

при выборе нормировки $U(x = 0) = 0$.

Давление газа на расстоянии x от левого торца составляет:

$$p(x) = p_0 \exp\left(-\frac{\mu a x}{RT}\right),$$

где $\mu = 28 \cdot 10^{-3}$ кг/моль — молярная масса азота, $p_0 = p(0)$ – давление в сосуде при $x = 0$.

Отношение сил давления газа на противоположные торцы цилиндра равно:

$$\frac{p(0)\,S}{p(l)\,S} = \exp\left(\frac{\mu a l}{RT}\right) \approx 1 + \frac{\mu a l}{RT} \approx 1{,}0011.$$

Ответ: $\dfrac{p(0)\,S}{p(l)\,S} = \exp\left(\dfrac{\mu a l}{RT}\right) \approx 1 + \dfrac{\mu a l}{RT} \approx 1{,}0011.$

Задача 8**.2.8.** 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. 8.10). Оси цилиндров вертикальны. Высота цилиндров $H << h$, где h — длина трубки, соединяющей сосуды. Полное число молекул идеального одноатомного газа, заполняющего сосуды, равно N_0. Температура T.

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

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

3) Вблизи какой температуры $T_к$ происходит переход энергии от низкотемпературной к высокотемпературной предельной зависимости?

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

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

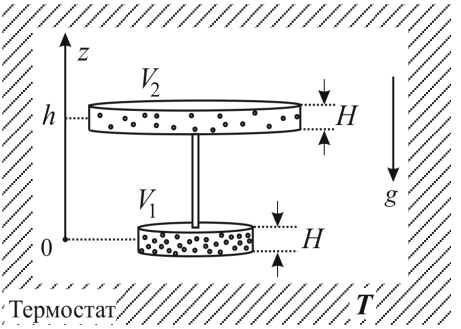


Рис. 8.10. Два вертикальных цилиндрических сосуда с идеальным газом, соединенных тонкой трубкой.

Решение

1). Так как температура газа в обоих сосудах одинакова, средняя кинетическая энергия молекул в обоих сосудах также одинакова. Для одноатомного газа средняя энергия одной молекулы равна $\langle \varepsilon_{кин} \rangle = 3k_B T / 2$. 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

$$a = \frac{mgh}{k_B T}. \tag{8.52}$$

При низких температурах ($a = \dfrac{mgh}{k_B T} >> 1$) 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 $T_к$, когда $a = \dfrac{mgh}{k_\text{B}T} \approx 1$:

$$T_k = \frac{mgh}{k_\text{B}}. \tag{8.53}$$

В пределе очень высоких температур $\left(a = mgh/(k_\text{B}T) << 1\right)$ потенциальный барьер перестает оказывать влияние на распределение молекул по высоте: молекулы 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: $mgh \cdot N_2 = mgh\langle n\rangle V_2$.

Качественная зависимость средней полной энергии газа от температуры представлена на рис. 8.11.

2). Точный расчет средней полной энергии системы

$$\langle E\rangle = \langle E_\text{кин}\rangle + \langle E_\text{пот}\rangle \tag{8.54}$$

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:

$$\langle E_\text{кин}\rangle = \frac{3}{2} N_0 k_\text{B} T. \tag{8.55}$$

Распределение молекул по высоте z (вероятность нахождения в объеме $\mathrm{d}V$ на высоте z) описывается распределением Больцмана:

$$\mathrm{d}P_\text{B} = A\exp\left(-\frac{\varepsilon_\text{пот}}{k_\text{B}T}\right)\mathrm{d}V. \tag{8.56}$$

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

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

$$1=\sum_{V_1,V_2}\mathrm{d}P(z)=A\left[\int_{V_1}e^{-\frac{0}{k_\mathrm{B}T}}\mathrm{d}V+\int_{V_2}e^{-\frac{\Delta}{k_\mathrm{B}T}}\mathrm{d}V\right]=A\left[V_1+V_2e^{-\frac{\Delta}{k_\mathrm{B}T}}\right],$$

откуда

$$A=\left[V_1+V_2e^{-\frac{\Delta}{k_\mathrm{B}T}}\right]^{-1}. \qquad (8.57)$$

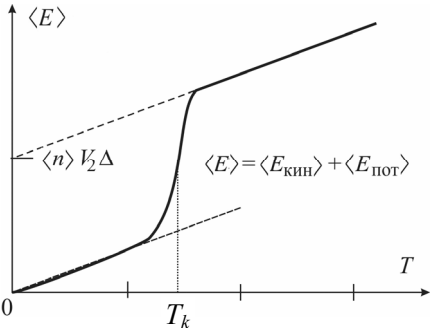


Рис. 8.11**.** Качественная зависимость средней полной энергии газа от температуры.

Средняя потенциальная энергия одной молекулы определяется по формуле средних значений:

$$\left\langle\varepsilon_{\text{пот}}\right\rangle=\int_{V_1+V_2}\varepsilon_{\text{пот}}\mathrm{d}P_\text{Б}(z)=A\left[\int_{V_1}0\cdot e^{-\frac{0}{k_\mathrm{B}T}}\mathrm{d}V+\int_{V_2}\Delta\cdot e^{-\frac{\Delta}{k_\mathrm{B}T}}\mathrm{d}V\right]=$$

$$=\Delta\cdot AV_2e^{-\frac{\Delta}{k_\mathrm{B}T}}.$$

Подставляя значение константы A (8.57), получаем:

$$\left\langle\varepsilon_{\text{пот}}\right\rangle=\frac{\Delta\cdot V_2e^{-\frac{\Delta}{k_\mathrm{B}T}}}{V_1+V_2e^{-\frac{\Delta}{k_\mathrm{B}T}}}. \qquad (8.58)$$

График зависимости $\left\langle\varepsilon_{\text{пот}}\right\rangle$ от температуры приведен на рис. 8.12 для случая $V_2=2V_1$.

Окончательно, для средней полной энергии системы получаем:

$$\langle E\rangle = N_0\left[\langle\varepsilon_{\text{кин}}\rangle + \langle\varepsilon_{\text{пот}}\rangle\right] = N_0\left[\frac{3}{2}k_{\text{B}}T + \frac{\Delta\cdot V_2 e^{-\frac{\Delta}{k_{\text{B}}T}}}{V_1 + V_2 e^{-\frac{\Delta}{k_{\text{B}}T}}}\right]. \quad (8.59)$$

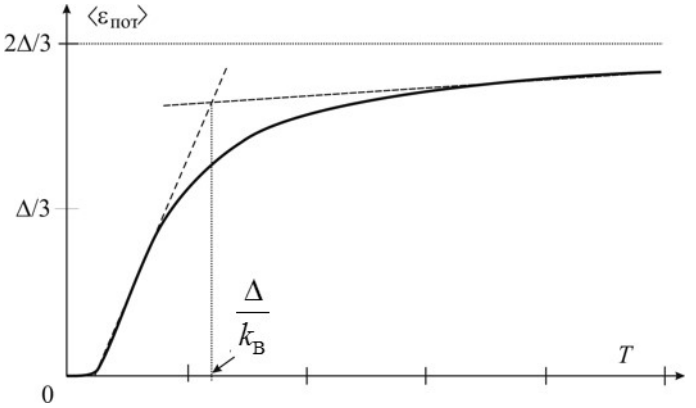


Рис. 8.12. Качественная зависимость средней потенциальной энергии $\langle\varepsilon_{\text{пот}}\rangle$ одной молекулы от температуры при $V_2 = 2V_1$.

а) При низких температурах $\left(a = \frac{\Delta}{k_{\text{B}}T} >> 1\right)$ все молекулы находятся в нижнем объеме, $\langle\varepsilon_{\text{пот}}\rangle \to \Delta\cdot\frac{V_2}{V_1}\exp\left(-\frac{\Delta}{k_{\text{B}}T}\right) \to 0$ (см. рис. 8.12),

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

б) При высоких температурах $\left(a = \frac{\Delta}{k_{\text{B}}T} << 1\right)$ молекулы распределены равномерно по всему объему, $\langle\varepsilon_{\text{пот}}\rangle \to \Delta\frac{V_2}{V_1 + V_2}$ (см. рис. 8.12),

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

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

$$N_1 \to \langle n \rangle V_1, \qquad N_2 \to \langle n \rangle V_2 .$$

3). Число частиц в сосудах составляет:

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

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

Отношение числа частиц в сосудах равно:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{V_2}{V_1} e^{-\frac{\Delta}{k_\text{B} T}} ,$$

а отношение концентраций молекул в сосудах имеет вид:

$$\frac{n_2}{n_1} = e^{-\frac{\Delta}{k_\text{B} T}} . \tag{8.60}$$

Отношение давлений определяется отношением концентраций:

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{n_2 k_\text{B} T}{n_1 k_\text{B} T} = \frac{n_2}{n_1} = \exp\left[-\frac{\Delta}{k_\text{B} T} \right]. \tag{8.61}$$

Замечание. Для газов комнатная температура является высокой: при $T = 300$ К и $h = 1$ м для молекул воздуха

$$a = \frac{mgh}{k_\text{B} T} = \frac{\mu g h}{RT} = \frac{29 \cdot 10^{-3} 9{,}8 \cdot 1}{8{,}3 \cdot 300} \approx 10^{-4} << 1 .$$

Переход от низкотемпературной зависимости к высокотемпературной должен происходить уже при температуре $T_k = \dfrac{mgh}{k_\text{B}} \approx 10^{-4} \cdot 300 = 0{,}03$ К.

Ответ: 1) качественный вид зависимости средней энергии $\langle E \rangle$ системы от температуры T представлен на рис. 8.11.

2) при низких температурах $\left(a = \Delta/(k_{\text{B}}T) >> 1\right)$ все молекулы находятся в нижнем объеме, $\langle E \rangle \to (3/2)N_0 k_{\text{B}}T$; при высоких температурах $\left(a = \Delta/(k_{\text{B}}T) << 1\right)$ молекулы распределены равномерно по всему объему, $\langle E \rangle \approx (3/2)N_0 k_{\text{B}}T + \Delta \cdot \langle n \rangle V_2$, где $\langle n \rangle = N_0/(V_1 + V_2)$ — средняя концентрация молекул;

3) $T_k = \dfrac{mgh}{k_{\text{B}}}$;

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

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

8.3. Задачи для самостоятельного решения

Задача 8.3.1. В вертикальном теплоизолированном цилиндрическом сосуде, имеющем высоту H и площадь торцевых поверхностей S, находится идеальный газ под давлением p. Молярная масса газа μ. 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: $\rho(z) = \dfrac{p\mu H}{R\left[T_1(H - z) + T_2 z\right]}$; $m = \dfrac{p\mu SH \ln(T_2 / T_1)}{R(T_2 - T_1)}$.

Задача 8.3.2. Используя модель изотермической атмосферы, определить 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: $p(+h) = p_0 \exp\left(-\dfrac{\mu g h}{RT} \right) \approx \exp(-0{,}125) \approx 0{,}88$ атм,

$p(-h) \approx \exp(+0{,}125) \approx 1{,}13$ атм.

Задача 8.3.3. 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: $f(r) = \dfrac{1}{2}\left(\dfrac{a}{k_{\text{B}}T}\right)^3 e^{-ar/(k_{\text{B}}T)} r^2$, $r_{\text{нв}} = \dfrac{2k_{\text{B}}T}{a}$,

$\langle U \rangle = 3k_{\text{B}}T$.

Задача 8.3.4. Дисперсная система представляет собой коллоидные частицы, находящиеся в растворителе. Коллоидные частицы обособлены и участвуют в тепловом броуновском движении. 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. Вычислить молярную массу коллоидных частиц.

Примечание. Коллоидными называются частицы, имеющие размер от 1 нм до 1 мкм.

Ответ: $\mu = \dfrac{8RT\rho \ln\alpha}{3(\alpha\omega)^2(\rho - \rho_0)}$.

Задача 8.3.5. 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.

Ответ: $r_0 = \left[\dfrac{2k_{\text{B}}T \ln\alpha}{4\pi(\rho - \rho_0)g\Delta h}\right]^{1/3}$.

Глава 9

МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГАЗОВ, ЖИДКОСТЕЙ И ТВЕРДЫХ ТЕЛ

9.1. Теоретический материал

Газокинетические характеристики молекул в газах — это кинематические характеристики молекулярного движения в газах. К ним относятся: поперечное сечение рассеяния, средняя скорость теплового движения, длина и время свободного пробега.

Рассеяние молекулы — это взаимодействие молекулы с другими молекулами (или стенкой сосуда), при котором данная молекула выбывает из направленного потока ***j***.

Поперечное сечение рассеяния σ и эффективный диаметр столкновения.

Рассмотрим модель идеального газа, в которой все молекулы представляются в виде абсолютно жестких шариков (модель твердых сфер). Рассеянием является абсолютно упругое столкновение таких молекул.

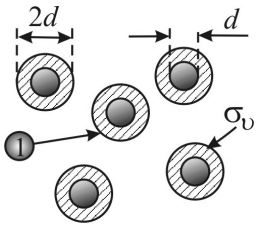


Рис. 9.1. Молекула 1 движется, все остальные молекулы неподвижны (изображены вместе с поперечными сечениями рассеяния).

Предположим сначала, что движется только одна выделенная молекула (1 на рис. 9.1), а все остальные молекулы-мишени, с которыми она может столкнуться, неподвижны. Столкновение летящей молекулы с молекулой-мишенью возможно только в том случае, если их центры сблизятся на расстояние, меньшее или равное диаметру молекул d, т.е. если центр летящей молекулы попадает в круг (заштрихован на рис. 9.1), радиус которого равен диаметру d молекулы. В рассматриваемой модели этот круг и представляет собой *поперечное сечение рассеяния*[*]), площадь которого

[*]) В литературе называется также *эффективным сечением молекулы.*

$$\sigma_\upsilon = \pi d^2 . \qquad (9.1)$$

Расстояние d, на которое сближаются центры двух молекул при столкновении, называется *эффективным*, или *газокинетическим диаметром молекулы*.

Вообще говоря, эффективный диаметр молекул зависит от температуры. Эта зависимость может быть описана полуэмпирической *формулой Сезерленда*:

$$d_T = d_\infty \sqrt{1 + \frac{\varphi_0}{RT}} , \qquad (9.2)$$

где d_T и d_∞ — диаметры молекул при температуре T и при $T \to \infty$, $\left[1 + \varphi_0 / (RT)\right]^{1/2}$ — поправочный множитель, учитывающий взаимодействие молекул, φ_0 — постоянная Сезерленда

Площадь поперечного сечения σ_υ (и эффективный диаметр молекул) определяется вероятностью dP столкновения летящей частицы с неподвижными частицами-мишенями в слое, имеющем толщину dx:

$$\mathrm{d}P = \sigma n \mathrm{d}x , \qquad (9.3)$$

где n — концентрация частиц-мишеней.

Средняя частота столкновений (актов рассеяния) $\langle \nu \rangle$ одной молекулы с другими.

За время dt своего движения молекула, летящая со средней скоростью $\langle \upsilon \rangle$, столкнется со всеми молекулами-мишенями, центры которых находятся в круглом цилиндре с радиусом основания d (т.е. с площадью основания $\sigma_\upsilon = \pi d^2$) и длиной $\langle \upsilon \rangle \mathrm{d}t$, в котором находится $dN = n\sigma_\upsilon \langle \upsilon \rangle \mathrm{d}t$ молекул, где n — их концентрация. При этом средняя частота столкновения летящей молекулы с молекулами-мишенями составит:

$$\langle \nu' \rangle = \frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = \pi d^2 n \langle \upsilon \rangle .$$

В реальном газе движутся все молекулы, включая и молекулы-мишени, со скоростями, описываемыми распределением Максвелла. Поэтому под скоростью $\langle \upsilon \rangle$ следует понимать среднюю *относительную* скорость летящих молекул, значение которой с учетом распределения Максвелла равно:

$$\langle v_{\text{отн}} \rangle = \sqrt{2}\,\langle v \rangle .$$

При этом средняя частота соударений летящей молекулы с другими составит:

$$\langle \nu \rangle = \sqrt{2}\pi d^2 n \,\langle v \rangle . \qquad (9.4)$$

С учетом движения молекул-мишеней вероятность δP столкновения молекулы, пролетевшей расстояние δx, с другими молекулами будет равна:

$$\mathrm{d}P = \sqrt{2}\sigma n \,\mathrm{d}x . \qquad (9.5)$$

Средняя длина свободного пробега ℓ — это среднее расстояние между двумя последовательными столкновениями молекул.

За время δt молекула пролетит в среднем расстояние $\delta x = \langle v \rangle \delta t$. При этом она испытает $\langle \nu \rangle = \sqrt{2}\pi d^2 n \,\langle v \rangle \delta t$ столкновений. Следовательно, средняя длина свободного пробега молекулы равна:

$$\ell = \frac{\langle v \rangle \delta t}{\sqrt{2}\sigma \langle v \rangle n \delta t} = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma n} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} . \qquad (9.6)$$

Из формулы (9.5) следует, что если молекула пролетит расстояние δx, равное средней длине свободного пробега l (9.6), вероятность её рассеяния будет равна единице.

Среднее время свободного пробега $\boldsymbol{\tau}$ — это среднее время между двумя последовательными столкновениями (актами рассеяниями) выделенной молекулы:

$$\tau = \frac{1}{\langle \nu \rangle} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n \langle v \rangle} . \qquad (9.7)$$

Для газа, подчиняющегося распределению Максвелла по скоростям

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8 k_{\text{B}} T}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} . \qquad (9.8)$$

Газокинетические характеристики ℓ, $\langle \nu \rangle$ и τ зависят от давления и температуры газа. Эти зависимости для не очень разреженного газа приведены в табл. 9.1.

Таблица 9.1.

Зависимость газокинетических характеристик газов от температуры и давления

Средняя скорость хаотического (теплового) движения	$\langle v \rangle = \sqrt{\dfrac{8k_{\text{B}}T}{\pi m}} = \sqrt{\dfrac{8RT}{\pi\mu}}$	
Средняя длина свободного пробега	$\ell = \left[\dfrac{k_{\text{B}}}{\sqrt{2}\pi d^2}\right] \cdot \dfrac{T}{p}$	(9.9)
Среднее время свободного пробега	$\tau = \left[\dfrac{\sqrt{k_{\text{B}}m}}{4\sqrt{\pi}d^2}\right] \cdot \dfrac{\sqrt{T}}{p}$	(9.10)
Средняя частота столкновений	$\langle \nu \rangle = \dfrac{4\sqrt{\pi}d^2}{\sqrt{k_{\text{B}}m}} \cdot \dfrac{p}{\sqrt{T}}$	(9.11)

Все предыдущие рассуждения были проведены для случая, когда размеры сосуда намного превышают длину свободного пробега молекул. При уменьшении давления длина свободного пробега молекул увеличивается. Когда она станет равной характерным размерам сосуда L, молекулы будут сталкиваться только со стенками сосуда и практически не будут сталкиваться между собой. Такое состояние газа называется *вакуумом.*

Вакуум разделяется на три категории:

$\ell < L$ — низкий вакуум;

$\ell \approx L$ — средний вакуум;

$\ell >> L$ — высокий вакуум.

Здесь под ℓ понимается средняя длина свободного пробега молекул в неограниченном пространстве.

В условиях среднего и высокого вакуума можно считать, что средняя длина свободного пробега сравнима с характерным размером сосуда $\ell \approx L$, то есть перестает зависеть от концентрации молекул.

Движение молекул в жидкости. По современным представлениям в жидкостях колебательное движение молекул (атомов) сочетается с их трансляционным движением, осуществляемым путем перескоков молекул из одного устойчивого положения колебаний в другое. При повышении температуры амплитуда колебаний растет, и частота перескоков увеличивается. При приближении к температуре фазового перехода жидкость – газ

начинает доминировать трансляционное движение. Выше температуры перехода колебательный характер движения полностью исчезает.

Существуют *две модели*, описывающие механизм перескоков молекул: *активационный* и *дырочный*.

При *активационном механизме перескоков* молекула жидкости для совершения перескока в новое положение равновесия должна получить тепловую энергию, достаточную для преодоления энергетического барьера u_a, называемого *энергией активации*.

Время между перескоками молекул из одного положения равновесия в другое называется *временем оседлого состояния*. Время оседлости τ_L связано с *энергией активации скачка* u_a и с температурой соотношением:

$$\tau_L = \tau_T \exp\left(+\frac{u_a}{k_\mathrm{B}T}\right), \qquad (9.12)$$

где τ_T — период колебаний атома.

При дырочном механизме перескока энергия u_d, необходимая для перескока, равна работе по созданию дырки (элементарной полости). Энергия u_d связана, главным образом, с поверхностной энергией образующейся в жидкости полости (дырки). В этой модели молекула просто переходит в примыкающую к ней полость, образовавшуюся в результате движения соседних частиц.

Движение молекул в твердом теле. В твердом теле молекулы (атомы) совершают *колебательные движения* около положений равновесия.

Молекулы (атомы) твердого тела могут также осуществлять *трансляционное движение*, перескакивая из одного положения равновесия в соседнее, причем центр тяжести частиц при каждом "перескоке" перемещается на расстояние порядка межатомного расстояния (10^{-8} см). В твердом кристаллическом состоянии время жизни атома τ_0 в заданном узле кристаллической решетки

$$\tau_0 = \tau_T \exp\left(+\frac{q}{k_\mathrm{B}T}\right), \qquad (9.13)$$

где q — полная энергия, необходимая для перескока атома (*энергия активации диффузии*), τ_T — период колебаний атома в узле решетки.

Энергия активации диффузии q складывается из двух частей: $q = q_1 + q_2$. Первая часть энергии q_1 связана с образованием вака-

нсии (дырки) — это энергия, необходимая атому для того, чтобы покинуть узел решетки и перейти в междоузлие. Вторая часть энергии q_2 необходима атому, находящемуся в узле вблизи дырки, чтобы занять вакансию.

Движение молекул в жидкости и атомов (или молекул) в твердом веществе имеет сходный характер: *колебательные движения* около положений равновесия. Молекулы (атомы) жидкости и твердого тела могут также осуществлять *трансляционное движение*, перескакивая из одного положения равновесия в соседнее. Период колебаний около положений равновесия зависит от температуры, но по порядку величины примерно одинаков в жидкостях и твердых телах.

Различие заключается во *времени оседлого состояния.* Например, для молекулы воды при 20°С время нахождения около положения равновесия (время оседлости) составляет

$$\tau_L \sim 10^{-10}\,\text{с}\,.$$

В твердом кристаллическом состоянии время жизни атома в заданном узле кристаллической решетки очень велико. Так, при комнатной температуре время оседлой жизни атома меди составляет $\sim 10^{12}$ лет, т.е. положение равновесия атома остается практически неизменным.

9.2. Задачи с решениями

Задача 9.2.1. Считая газокинетический диаметр молекулы углекислого газа (CO_2) равным $d = 3{,}5$ Å, определить среднюю длину свободного пробега его молекул при температуре $t = 50$°С и давлении $p = 133{,}3$ Па = 1 мм рт.ст.

Решение

Определяем среднюю концентрацию молекул газа, исходя из соотношения $p = n_0 k_\text{B} T$. Подставляя n_0 в формулу (9.6) для средней длины свободного пробега молекул, получаем:

$$\ell = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n_0} = \frac{k_\text{B} T}{\sqrt{2}\pi d^2 p} \approx \frac{1{,}38\cdot 10^{-23}\cdot 323}{\sqrt{2}\pi\cdot(3{,}5\cdot 10^{-10})^2\cdot 133{,}3} \approx$$

$$\approx 6{,}2\cdot 10^{-5}\ (\text{м}) \approx 1{,}8\cdot 10^5 d\,.$$

При нормальных условиях (p = 1 атм = 10^5 Па, t = 0°С)

$$l = \frac{k_{\text{B}}T}{\sqrt{2}\pi d^2 p} \approx \frac{1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 273}{\sqrt{2}\pi \cdot (3{,}5 \cdot 10^{-10})^2 \cdot 10^5} \approx 7{,}0 \cdot 10^{-8}\ (\text{м}) \approx 200d\ ,$$

то есть в 200 раз превышает диаметр молекул.

Ответ: $\ell = \dfrac{k_{\text{B}}T}{\sqrt{2}\pi d^2 p} \approx 6{,}2 \cdot 10^{-5}\,\text{м}$.

Задача 9.2.2. Получить зависимости газокинетических характеристик ℓ, τ и $\langle \nu \rangle$ от температуры T и давления p.

Решение

Используем уравнение состояния идеального газа $p = n_0 k_{\text{B}} T$, откуда концентрация молекул равна: $n_0 = \dfrac{p}{k_{\text{B}}T}$.

Подставляя это выражение в формулы (9.4), (9.6) и (9.7), а также используя выражение для средней скорости молекул

$$\langle \upsilon \rangle = \sqrt{\frac{8k_{\text{B}}T}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}\ ,$$

получаем:

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n_0} = \frac{k_{\text{B}}}{\sqrt{2}\pi d^2} \cdot \frac{T}{p}\ ; \qquad (9.14)$$

$$\tau = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n_0 \langle \upsilon \rangle} = \frac{k_{\text{B}}T}{\sqrt{2}\pi d^2 p} \cdot \sqrt{\frac{\pi m}{8k_{\text{B}}T}} = \frac{\sqrt{k_{\text{B}}m}}{4\sqrt{\pi}d^2} \cdot \frac{\sqrt{T}}{p}\ ; \qquad (9.15)$$

$$\langle \nu \rangle = \sqrt{2}\pi d^2 n_0 \langle \upsilon \rangle = \sqrt{2}\pi d^2 \frac{p}{k_{\text{B}}T}\sqrt{\frac{8k_{\text{B}}T}{\pi m}} = \frac{4\sqrt{\pi}d^2}{\sqrt{k_{\text{B}}m}} \cdot \frac{p}{\sqrt{T}}\ . \qquad (9.16)$$

Ответ: $l = \dfrac{k_{\text{B}}}{\sqrt{2}\pi d^2} \cdot \dfrac{T}{p}$; $\tau = \dfrac{\sqrt{k_{\text{B}}m}}{4\sqrt{\pi}d^2} \cdot \dfrac{\sqrt{T}}{p}$; $\langle \nu \rangle = \dfrac{4\sqrt{\pi}d^2}{\sqrt{k_{\text{B}}m}} \cdot \dfrac{p}{\sqrt{T}}$.

Задача 9.2.3. Многие типы химических реакций могут быть объяснены на основе молекулярной динамики. Например, можно считать, что скорость химической реакции пропорциональна частоте столкновений молекул. Определить число столкновений Z при температуре T, происходящих в объеме $V = 1$ м^3 за время $\Delta t = 1$ с

между молекулами идеального газа. Концентрация молекул n, масса m, эффективный диаметр d.

Решение

За время Δt одна выделенная молекула испытывает $\Delta t/\tau$ столкновений, где τ — среднее время свободного пробега. В объеме $V = 1$ м^3 находится n молекул, поэтому число столкновений за время Δt равно:

$$Z_{\Delta t} = \frac{1}{2} n \frac{\Delta t}{\tau},$$

где множитель 1/2 учитывает, что в каждом столкновении участвуют две молекулы. Таким образом, число столкновений за $\Delta t = 1$ с в объеме $V = 1$ м^3 составляет:

$$Z = \frac{1}{2} n \frac{1}{\tau} = \frac{1}{2} n \left(\sqrt{2}\pi d^2 n \langle v \rangle\right) = \frac{1}{2} n \sqrt{2}\pi n d^2 \sqrt{\frac{8 k_{\text{B}} T}{\pi m}} =$$

$$= 2 n^2 d^2 \sqrt{\frac{\pi k_{\text{B}} T}{m}}. \qquad (9.17)$$

Замечание. Если нас интересует частота столкновений атомов разных веществ A и B, то полученная формула трансформируется в следующую:

$$Z_{AB} = 2 n_A n_B d^2 \sqrt{\frac{\pi k_{\text{B}} T}{m_{\text{пр}}}},$$

где эффективный диаметр рассеяния молекул $d = (d_A + d_B)/2$, а приведенная масса $m_{\text{пр}}$ определяется соотношением

$$\frac{1}{m_{\text{пр}}} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}.$$

Ответ: $Z = 2 n^2 d^2 \sqrt{\pi k_{\text{B}} T / m}$.

Задача 9.2.4. Идеальный газ сжимают в ходе политропического процесса, при котором давление и объем связаны соотношением $pV^n = \text{const}$, где $n = \text{const}$. Найти зависимость средней длины свободного пробега ℓ и средней частоты $\langle \nu \rangle$ столкновений одной молекулы с другими: а) от объема; б) от давления; в) от температуры.

Решение

а) С учетом уравнения Клапейрона – Менделеева $pV = \nu RT$ температура газа

$$T \sim pV \sim V^{1-n},$$

следовательно, средняя скорость молекул

$$\langle v \rangle \sim \sqrt{T} \sim V^{(1-n)/2}.$$

С учетом $n_0 \sim 1/V$ зависимости от объема средней длины свободного пробега и частоты столкновений молекулы с другими имеют вид:

$$\ell = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n_0} \sim V;$$

$$\langle \nu \rangle = \sqrt{2}\pi d^2 n_0 \langle v \rangle \sim V^{-(n+1)/2}.$$

б) Из уравнения процесса $V \sim p^{-1/n}$. Концентрация молекул n_0 зависит от давления по закону:

$$n_0 \sim 1/V \sim p^{1/n}.$$

С учетом уравнения $pV = \nu RT$

$$T \sim pV \sim p^{(n-1)/n},$$

следовательно, $\langle v \rangle \sim \sqrt{T} \sim p^{(n-1)/(2n)}$.

Используя эти зависимости, находим:

$$\ell \sim \frac{1}{n_0} \sim p^{-1/n};$$

$$\langle \nu \rangle \sim n_0 \langle v \rangle \sim p^{(n+1)/(2n)}.$$

в) Выражая давление через объем и температуру из уравнения $pV = \nu RT$, уравнение процесса можно переписать в виде:

$$TV^{n-1} = \text{const},$$

откуда

$$V \sim T^{1/(1-n)} \text{ и } n_0 \sim 1/V \sim T^{1/(n-1)}.$$

Средняя скорость молекул $\langle v \rangle \sim \sqrt{T}$, следовательно, искомые

зависимости газокинетических характеристик от температуры имеют вид:

$$\ell \sim \frac{1}{n} \sim T^{1/(1-n)};$$

$$\langle \nu \rangle \sim n \langle \upsilon \rangle \sim T^{(n+1)/2(n-1)}.$$

Ответ: а) $\ell \sim V$; $\langle \nu \rangle \sim V^{-(n+1)/2}$;

б) $\ell \sim p^{-1/n}$; $\langle \nu \rangle \sim p^{(n+1)/(2n)}$;

в) $\ell \sim T^{1/(1-n)}$; $\langle \nu \rangle \sim T^{(n+1)/2(n-1)}$.

Задача 9.2.5. Найти вероятность того, что молекула водорода, который находится при температуре $t = 0°C$ и давлении $p = 100$ Па, пройдет расстояние $s = 0{,}4$ мм без столкновений. Эффективный диаметр молекул водорода $d = 2{,}3 \cdot 10^{-10}$ м.

Решение

Пусть поток молекул движется вдоль оси X. Сталкиваясь с другими молекулами, часть частиц меняет направление своего движения и выбывает из потока. Поскольку вероятность dP столкновения каждой из молекул с другими пропорциональна пройденному расстоянию dx (формула (9.4)), то количество частиц в потоке изменяется на величину:

$$\mathrm{d}N = -N\mathrm{d}P(x) = -\alpha N \mathrm{d}x, \qquad (9.18)$$

где $\alpha = \sqrt{2}\sigma n = 1/\ell$.

Разделяя переменные в (9.18) и интегрируя, получаем:

$$\int_{N_0}^{N} \frac{\mathrm{d}N}{N} = -\frac{1}{l} \int_{x_0}^{x_0+x} \mathrm{d}x \;\rightarrow\; N = N_0 \exp(-x/\ell). \qquad (9.19)$$

Здесь N — число частиц в потоке после прохождения расстояния x, то есть число частиц, не испытавших соударений на этом пути. Полученное соотношение (9.19) носит название *формулы Клаузиуса*.

Относительное число молекул, пролетевших путь x без столкновений — это вероятность того, что молекула пройдет без столкновений путь x, т.е.

$$P(x) = N(x)/N_0 = \exp(-x/\ell). \qquad (9.20)$$

Средняя длина свободного пробега молекул $\ell = \dfrac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}$, где концентрация молекул $n = p/(kT)$.

Искомая вероятность составляет:

$$P(s) = \exp\left(-\frac{s}{\ell}\right) = \exp\left(-\frac{s\sqrt{2}\pi d^2 p}{kT}\right) \approx 0{,}107 .$$

Ответ: $P(s) = \exp\left(-\dfrac{s\sqrt{2}\pi d^2 p}{kT}\right) \approx 0{,}107$.

Задача 9.2.6. До какого давления нужно откачивать сосуд Дьюара, чтобы между его стенками был вакуум? Расстояние между стенками сосуда $L = 8$ мм, температура наружного воздуха $t = 20°C$. Эффективный диаметр молекул воздуха можно принять равным $d = 3{,}5\cdot10^{-10}$ м.

Решение

Длина свободного пробега молекул воздуха $\ell = 1/(\sqrt{2}\pi d^2 n)$ с учетом формулы для концентрации молекул $n = p/(kT)$ выражается соотношением:

$$\ell = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p} .$$

В состоянии вакуума она должна превышать характерный размер сосуда L, откуда находим:

$$p = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 L} = \frac{1{,}38\cdot10^{-23}\cdot293}{\sqrt{2}\pi\cdot\left(3{,}5\cdot10^{-10}\right)^2\cdot8\cdot10^{-3}} \approx 0{,}94 \text{ Па} .$$

Это давление соответствует условию среднего вакуума ($l \approx L$).

Ответ: $p = \dfrac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 L} \approx 0{,}94$ Па.

Задача 9.2.7. Для воды при комнатной температуре время жизни молекулы в данном окружении (время «оседлости») $\tau_L = 10^{-10}$ с, а период собственных колебаний $\tau_T = 1{,}4\cdot10^{-12}$ с, то есть каждая молекула воды совершает в среднем около ста колебаний

прежде, чем изменит положение равновесия. Определить энергию активации u_a для воды при комнатной температуре $T = 300$ К.

Решение

Используем активационный механизм перескоков.

Поскольку относительное число активированных (возбужденных) молекул, с одной стороны, определяется распределением Больцмана

$$P \sim e^{-u_a/(k_\text{B}T)},$$

а с другой стороны — обратно пропорционально времени оседлости τ_L: $P \sim 1/\tau_L$, можно записать:

$$\frac{1}{\tau_L} = \text{const} \cdot e^{-\frac{u_a}{k_\text{B}T}},$$

откуда

$$\tau_L = \text{const} \cdot \exp\left(\frac{u_a}{k_\text{B}T}\right). \qquad (9.21)$$

Если бы энергия активации была равна нулю, то молекула могла бы изменить свое положение равновесия при каждом колебании, то есть было бы $\tau_L \approx \tau_T$. Таким образом, константа в уравнении (9.20) равна периоду τ_T собственных колебаний частиц жидкости, т.е.

$$\tau_L = \tau_T \exp\left(\frac{u_a}{k_\text{B}T}\right). \qquad (9.22)$$

Подставляя в соотношение (9.21) значения τ_L *и* τ_T для воды при комнатной температуре, получаем энергию активации для воды:

$$u_a = k_\text{B}T \ln\frac{\tau_L}{\tau_T} = 300k_\text{B} \ln\frac{100}{1{,}4} \approx 1{,}77 \cdot 10^{-20}\,(\text{Дж}) \approx 0{,}11\,(\text{эВ}).$$

Энергию активации принято выражать в электронвольтах:

$$1\ \text{эВ} = 1{,}6 \cdot 10^{-19}\ \text{Дж}.$$

Ответ: $u_a = k_\text{B}T \ln\frac{\tau_L}{\tau_T} = 1{,}77 \cdot 10^{-20}\ \text{Дж} \approx 0{,}11\ \text{эВ}$.

Задача 9.2.8. Используя дырочную модель трансляционного движения молекул жидкости, получить уравнение состояния жидкости вблизи точки перехода в твердое состояние.

Решение

Относительное число "дырок" $\frac{N_d}{N}$ (N — общее число атомов) определяется распределением Больцмана:

$$\frac{N_d}{N} = \exp\left(-\frac{u_d}{k_\text{B}T}\right), \tag{9.23}$$

где u_d — энергия образования дырки.

Если w_0 — объем дырки и жидкость находится под давлением p, то работа по образованию дырки равна

$$u_d = u_0 + pw_0,$$

где u_0 — та же работа при отсутствии внешнего давления.

Пусть жидкость занимает объем V, а V_0 — минимальный объем жидкости, который она занимала бы при максимальном сжатии, тогда (V–V_0) — свободный объем. В рамках дырочной теории свободный объем жидкости V–V_0 равен суммарному объему дырок

$$V–V_0 = w_0N_d. \tag{9.23}$$

Выражая N_d из (9.23) и подставляя в (9.24), получаем уравнение состояния жидкости, связывающее термодинамические параметры её состояния p, V, T:

$$V - V_0 = Nw_0 \exp\left(-\frac{u_0 + pw_0}{k_\text{B}T}\right). \tag{9.25}$$

Уравнение (9.24) хорошо описывает жидкости вдали от критической точки, в области, *близкой к кристаллизации*. Но оно не применимо вблизи перехода жидкость – газ, когда само понятие дырок утрачивает смысл.

Ответ: $V - V_0 = Nw_0 \exp\left(-\frac{u_0 + pw_0}{k_\text{B}T}\right)$.

Задача 9.2.9. Энергия, необходимая находящемуся вблизи вакансии атому золота занять вакансию, при $T = 300$ К равна $q_2 = 96{,}2\ \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$, а энергия активации диффузии $q = 257\ \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$. Период собственных колебаний атомов золота $\tau_T = 1{,}4\cdot10^{-12}$ с.

Оценить время жизни τ_L атома золота около вакансии и время оседлости атома τ_0.

Решение

Вероятность P перескока атома, соседнего с вакансией, в образовавшуюся дырку за время δt пропорциональна δt и определяется распределением Больцмана:

$$P = A\exp\left(-\frac{q_2}{k_\text{B}T}\right)\delta t\,.$$

Константа A может быть оценена следующим образом. Если $q_2 = 0$, то в течение одного периода колебаний τ_T вероятность перескока атома в дырку равна единице:

$$1 = A\exp\left(-\frac{0}{k_\text{B}T}\right)\tau_T\,,$$

откуда $A = 1/\tau_T$ и

$$P = \frac{\delta t}{\tau_T}\exp\left(-\frac{q_2}{k_\text{B}T}\right), \qquad (9.26)$$

откуда находим время жизни атома вблизи вакансии:

$$\tau_L = \tau_T\cdot\exp\left(+\frac{q_2}{k_\text{B}T}\right) = 1{,}4\cdot10^{-12}\exp\left(\frac{96{,}2\cdot10^3}{1{,}38\cdot10^{-23}\cdot300\cdot6{,}02\cdot10^{23}}\right)\approx$$

$$\approx 1{,}4\cdot10^{-12}e^{38{,}6}\approx 1{,}4\cdot10^5(\text{с})\approx 1{,}6\ (\text{суток}).$$

(при вычислениях использовалось значение $e = 10^{0{,}43}$ и $q_2 = 96{,}2$ кДж/моль $= (96{,}2\cdot10^3)/N_\text{A}$ Дж/атом).

Время оседлости атома τ_0 находим по формуле (9.13):

$$\tau_0 = \tau_T\cdot\exp\left(+\frac{q}{k_\text{B}T}\right) = 1{,}4\cdot10^{-12}\exp\left(\frac{257\cdot10^3}{8{,}3\cdot300}\right)\approx$$

$$\approx 1{,}4\cdot10^{-12}e^{103}\approx 10^{32}\ \text{с}\approx 3{,}5\cdot10^{21}\ \text{тыс. лет},$$

то есть время оседлости τ_0 атома золота превосходит время существования Земли.

Ответ: $\tau_L = \tau_T\cdot\exp\left(+\frac{q_2}{k_\text{B}T}\right)\approx 1{,}6$ суток;

$$\tau_0 = \tau_T\cdot\exp\left(+\frac{q}{k_\text{B}T}\right)\approx 10^{32}\ \text{с}\approx 3{,}5\cdot10^{21}\ \text{тысяч лет}\,.$$

9.3. Задачи для самостоятельного решения

Задача 9.3.1. 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 ℓ.

1) Сколько столкновений ν_1 испытает в среднем одна молекула на пути $\mathrm{d}x$?

2) Сколько молекул $\mathrm{d}N_{\text{ст}}$ испытает столкновения на пути $\mathrm{d}x$?

3) На сколько $\mathrm{d}N$ изменится число молекул N, движущихся вдоль оси x, после прохождения пути $\mathrm{d}x$?

4) Получить выражение для числа молекул, свободный пробег которых заключен в интервале $(x, x+\mathrm{d}x)$.

5) Решив полученное в п.3 задачи уравнение, вывести *формулу Клаузиуса*:

$$N = N_0 \exp(-x/\ell),$$

определяющую число молекул N, не испытывающих столкновений на пути x. Число молекул, не испытавших столкновений в точке $x = 0$, равно N_0.

Ответ: 1) $\nu_1 = \mathrm{d}x/\ell$, 2) $\mathrm{d}N_{\text{ст}} = N\mathrm{d}x/\ell$, 3) $\mathrm{d}N = -N\mathrm{d}x/\ell$,
4) $\mathrm{d}N = (N_0/\ell)\exp(-x/\ell)\,\mathrm{d}x$.

Задача 9.3.2. Какая часть молекул идеального газа, имеющего среднюю длину свободного пробега ℓ, пролетает без столкновения:

1) расстояние, равное длине свободного пробега;

2) расстояние, лежащее в интервале $(\ell, 2\ell)$?

Ответ: 1) $1/e = 0{,}37$; 2) $(e-1)/e^2 = 0{,}23$.

Задача 9.3.3. Найти отношение средней длины свободного пробега молекул азота ℓ к среднему расстоянию между молекулами $n^{-1/3}$ при нормальных условиях, если n — концентрация молекул. Использовать формулу Сезерленда (9.2).

Ответ: $\dfrac{\ell}{n^{-1/3}} = \dfrac{1}{\sqrt{2}\pi d^2}\left[\dfrac{k_{\text{B}}T}{p}\right]^{2/3} \approx 17$, где d — диаметр молекул азота.

Глава 10

СТАЦИОНАРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА. КОЭФФИЦИЕНТЫ ДИФФУЗИИ, ВЯЗКОСТИ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ В ГАЗАХ

10.1. Теоретический материал

Термодинамический поток — поток вещества, энергии, импульса, заряда и пр. из одной части среды, находящейся в неравновесном состоянии, в другую часть среды с установлением 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.

Плотность потока j — количество физической величины Y, переносимое за одну секунду через площадку единичной площади, перпендикулярную направлению потока. Физической величиной Y может быть импульс, энергия, масса, число частиц, заряд и др.

Если термодинамическая система находится в состоянии, близком к равновесному, то плотность потока пропорциональна градиенту скалярной физической величины Y:

$$\mathbf{j} = -\zeta \cdot \operatorname{grad} Y\,, \tag{10.1}$$

где ζ — коэффициент переноса величины. Знак минус означает, что плотность потока $\mathbf{j}$ направлена противоположно градиенту Y, то есть в сторону максимального уменьшения значения Y.

Полный поток величины *Y*, переносимой через поверхность площадью S за единицу времени:

$$J = \int_S \left(\mathbf{j} \cdot \mathbf{n}\mathrm{d}S\right) = \int_S j_n \mathrm{d}S\,, \tag{10.2}$$

где j_n — нормальная к площадке компонента плотности потока j, $\mathbf{n}\mathrm{d}S$ — вектор, направленный по нормали $\boldsymbol{n}$ к элементу поверхности и численно равный площади $\mathrm{d}S$ этого элемента поверхности.

Стационарные процессы переноса. Процессы переноса, происходящие в веществе, в каждой точке которого термодинамические параметры состояния не зависят от времени, называются *стационарными*.

Виды процессов переноса

Теплопроводность — перенос теплоты от более нагретых тел или частей одного тела к менее нагретым. Он осуществляется путем непосредственной передачи энергии от частиц (молекул, атомов, электронов), обладающих бóльшей энергией, частицам с меньшей энергией.

В установившемся процессе плотность потока теплоты $\mathbf{j}_Q$ равна:

$$\mathbf{j}_Q = -\lambda \cdot \mathrm{grad}T\,, \qquad (10.3)$$

где λ — ***коэффициент теплопроводности*** вещества, T — температура.

Единица измерения λ: $[\lambda]$ = Дж/(м·с·К) ≡ Вт/(м·К).

Минус в формуле (10.3) показывает, что тепловой поток направлен противоположно вектору $\mathrm{grad}T$, т.е. в сторону убывания температуры.

Выражение (10.3) представляет собой з**акон (уравнение) Фурье** для теплопроводности в газах, жидкостях и твердых телах.

Вязкость (внутреннее трение) в газах и жидкостях — это свойство текучих тел оказывать сопротивление перемещению одной их части относительно другой.

Наличие градиента скорости grad u молекул в различных слоях вызывает процесс переноса импульса в направлении, противоположном grad u. Плотность потока импульса пропорциональна градиенту скорости:

$$\mathbf{j}_u = -\eta \cdot \mathrm{grad}\, u\,, \qquad (10.4)$$

где η — ***коэффициент вязкости*** (также называется коэффициент *динамической* вязкости), u — скорость движения слоев жидкости.

Единица измерения η: $[\eta]$ = Па·с.

Диффузия — процесс взаимного проникновения молекул или атомов одного вещества между молекулами или атомами другого, приводящий к самопроизвольному выравниванию их концентраций по всему занимаемому объёму. При этом перенос вещества происходит из области с высокой концентрацией молекул некоторого вещества в область с низкой концентрацией (при наличии градиента концентрации grad n).

Уравнение для плотности потока молекул (диффузии) вещества имеет вид:

$$\mathbf{j}_D = -D \cdot \mathrm{grad}\, n\,, \qquad (10.5)$$

где D — ***коэффициент диффузии***.

Единица измерения D: $[D]$ = м^2/с.

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 в некотором направлении X характеризуется плотностью:

$$j_Y = -\frac{1}{3}\langle v \rangle n_0 \ell \frac{\partial Y}{\partial x}. \qquad (10.6)$$

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 (10.6) получаем уравнение для ***плотности потока молекул*** (диффузии) первого газа (***уравнение Фика***):

$$j_n = -\frac{1}{3}\langle v \rangle \ell \frac{\partial n}{\partial x}. \qquad (10.7)$$

Коэффициент диффузии

$$D = \frac{1}{3}\langle v \rangle \ell. \qquad (10.8)$$

Уравнение Фика описывает так называемый процесс *самодиффузии*.

Теплопроводность газов. В этом случае переносимой физической величиной Y является энергия теплового движения $Y = (i/2)k_{\text{B}}T(x)$. С учетом того, что

$$\frac{i}{2}k_{\text{B}}n_0 = \left(\frac{i}{2}R\right)\cdot\frac{n_0 \cdot m}{N_{\text{A}} \cdot m} = C_V \frac{\rho}{\mu} = \bar{c}_V \rho,$$

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, уравнение (10.6) для ***плотности потока тепла*** запишется в виде:

$$j_Q = -\frac{1}{3}\langle v\rangle\, \ell\, \overline{c}_V \rho \frac{\partial T}{\partial x} \text{ — } \textbf{\textit{уравнение Фурье}}. \qquad (10.9)$$

Коэффициент пропорциональности в (10.9) при производной $\partial T/\partial x$ — это *коэффициент теплопроводности газа*:

$$\lambda = \frac{1}{3}\langle v\rangle\, \ell\, \overline{c}_V \rho\,. \qquad (10.10)$$

Уравнение (10.10) справедливо, если изменение температуры на длине свободного пробега молекул мало.

Вязкость в газах. В данном случае переносимой величиной является импульс $mu(x)$ упорядоченного движения молекул в направлении, противоположном $\operatorname{grad} u(x)$. ***Плотность потока импульса*** определяется ***уравнением Ньютона***:

$$j_u = -\frac{1}{3}\langle v\rangle \ell \rho \frac{\partial u}{\partial x}. \qquad (10.11)$$

Коэффициент вязкости газа:

$$\eta = \frac{1}{3}\langle v\rangle \ell \rho\,. \qquad (10.12)$$

Замечание. Формулы (10.8), (10.10) и (10.12) несправедливы для разреженных газов.

Связь коэффициентов переноса в газах:

$$\lambda = \eta \overline{c}_V = D\rho \overline{c}_V\,, \qquad (10.13)$$

$$D = \eta/\rho = \lambda/\rho\overline{c}_V. \qquad (10.14)$$

10.2. Задачи с решениями

Задача 10.2.1. Определить для идеального газа зависимость от температуры и давления коэффициентов диффузии D и вязкости η в случае, когда размеры сосуда значительно больше длины свободного пробега молекул ℓ. Считать, что эффективный диаметр молекул d остается постоянным при изменении давления.

Решение

Длина свободного пробега молекул равна

$$\ell = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n},$$

где средняя концентрация молекул газа определяется из соотношения: $p = nk_{\text{B}}T$.

1). Используя выражение (10.8), с учетом температурной зависимости средней скорости молекул

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_{\text{B}}T}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}$$

находим зависимость коэффициента диффузии D от температуры и давления:

$$D = \frac{1}{3}\sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \cdot \frac{k_{\text{B}}T}{\sqrt{2}\pi d^2 p} = \left[\frac{2k_{\text{B}}}{3d^2}\sqrt{\frac{R}{\pi^3\mu}}\right] \cdot \frac{T^{3/2}}{p}. \qquad (10.15)$$

2). Зависимость коэффициента вязкости η от температуры и давления получаем, используя формулу (10.12) с учетом зависимостей газокинетических характеристик от давления и температуры.

Перепишем уравнение Клапейрона – Менделеева $pV = \frac{M}{\mu}RT$ в виде $p = \frac{\rho}{\mu}RT$, откуда плотность газа

$$\rho = \frac{M}{V} = \frac{p\mu}{RT}.$$

В результате получаем:

$$\eta = \frac{1}{3}\sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \cdot \frac{k_{\text{B}}T}{\sqrt{2}\pi d^2 p} \cdot \frac{p\mu}{RT} = \left[\frac{2k_{\text{B}}}{3d^2}\sqrt{\frac{\mu}{\pi^3 R}}\right] \cdot \sqrt{T} \qquad (10.16)$$

Как следует из (10.16), коэффициент вязкости идеального газа не зависит от давления и плотности газа и растет с температурой пропорционально $\sqrt{T}$.

Ответ: $D = \left[\frac{2k_{\text{B}}}{3d^2}\sqrt{\frac{R}{\pi^3\mu}}\right] \cdot \frac{T^{3/2}}{p}$; $\eta = \left[\frac{2k_{\text{B}}}{3d^2}\sqrt{\frac{\mu}{\pi^3 R}}\right] \cdot \sqrt{T}$.

Задача 10.2.2. Получить зависимость коэффициента теплопроводности λ идеального газа от температуры и давления в широком диапазоне давлений. Считать, что поперечное сечение рассеяния σ остается постоянным при изменении давления.

Решение

1). Рассмотрим случай, когда давление больше вакуумного, так что длина свободного пробега молекул ℓ меньше характерных размеров сосуда L: $\ell << L$.

Коэффициент теплопроводности идеального газа равен (10.10):

$$\lambda = \frac{1}{3}\langle v \rangle \, l \, \bar{c}_V \rho \, ,$$

где $\bar{c}_V$ – удельная теплоемкость газа в изохорическом процессе, ρ — плотность газа.

Из уравнения Клапейрона – Менделеева следует, что $\rho = \frac{M}{V} = \frac{\mu p}{RT}$, где M — масса газа, μ — его молярная масса. Подставляя плотность газа ρ и длину свободного пробега

$$\ell = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma n} = \frac{k_B T}{\sqrt{2}\sigma p}$$

в формулу для коэффициента теплопроводности, получим:

$$\lambda = \frac{1}{3}\langle v \rangle \, \ell \, \bar{c}_V \rho = \frac{1}{3}\bar{c}_V \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \cdot \frac{k_B T}{\sqrt{2}\sigma p} \cdot \frac{\mu p}{RT} = \frac{2k_B \bar{c}_V}{3\sigma}\sqrt{\frac{\mu}{\pi R}} \cdot \sqrt{T} \, . \quad (10.17)$$

Как следует из (10.17), в рассматриваемом случае коэффициент теплопроводности не зависит от давления и плотности газа (*закон Максвелла*) и растет с температурой пропорционально $\sqrt{T}$.

2). Пусть давление меньше вакуумного, так что $\ell \approx L$.

В этом случае молекулы сталкиваются только со стенками сосуда и практически *не сталкиваются друг с другом.* При столкновении со стенками они обмениваются с ними энергией и таким путем переносят тепло от более горячих стенок к более холодным, т.е. осуществляют теплопередачу. Количество тепла, переносимого газом, пропорционально числу ударов молекул о стенки сосуда, которое возрастает с ростом давления из-за увеличения плотности газа $\rho \sim p$. При уменьшении давления теплопередача уменьшается до сколь угодно малых величин.

В этом случае *коэффициент теплопроводности* имеет вид:

$$\lambda = \frac{1}{3}\langle v\rangle\, L\, \bar{c}_V \rho = \frac{1}{3}\bar{c}_V \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \cdot L \cdot \frac{\mu p}{RT} = \left[\frac{L\bar{c}_V}{3}\sqrt{\frac{8\mu}{\pi R}}\right] \cdot \frac{p}{\sqrt{T}}. \quad (10.18).$$

Таким образом, в области вакуума $\lambda \sim p$.

Предельное давление, при котором происходит переход в область вакуума, определяется из условия: $\ell = L$, откуда получаем:

$$p_{\text{кр}} = \frac{k_{\text{B}}T}{\sqrt{2}\sigma L}.$$

Замечание. В условиях среднего и высокого вакуума (при $\ell \approx L$) коэффициент диффузии выражается следующим образом:

$$D = \frac{1}{3}\langle v\rangle\, L = \frac{1}{3}\sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \cdot L = \left[\frac{L}{3}\sqrt{\frac{8R}{\pi\mu}}\right]\sqrt{T} \qquad (10.19)$$

(сравните с формулой (10.15), полученной для состояния газа, далекого от вакуума).

***Ответ*:** при давлениях выше вакуумного λ не зависит от давления: $\lambda = \dfrac{2k_{\text{B}}\bar{c}_V}{3\sigma}\sqrt{\dfrac{\mu}{\pi R}} \cdot \sqrt{T}$;

при давлениях $p < p_{\text{кр}} = \dfrac{k_{\text{B}}T}{\sqrt{2}\sigma L}$, где L — характерный размер сосуда, $\lambda \sim p$: $\lambda = \left[\dfrac{L\bar{c}_V}{3}\sqrt{\dfrac{8\mu}{\pi R}}\right] \cdot \dfrac{p}{\sqrt{T}}$.

Задача 10.2.3. Вычислить коэффициенты диффузии и вязкости кислорода, находящегося при давлении $p = 0{,}2$ МПа и температуре $t = 7$°С. Эффективный диаметр молекул кислорода равен $d = 3{,}6 \cdot 10^{-10}$ м.

Решение

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

$$\langle v\rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} = \sqrt{\frac{8 \cdot 8{,}3 \cdot 280}{3{,}14 \cdot 32 \cdot 10^{-3}}} \approx 430\ (\text{м/с});$$

$$\ell = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p}.$$

Коэффициент диффузии равен:

$$D = \frac{1}{3}\langle v\rangle \ell = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \cdot \frac{kT}{3\sqrt{2}\pi d^2 p} \approx 4{,}86 \cdot 10^{-6}\,\text{м}^2/\text{с}.$$

Коэффициент вязкости $\eta = \frac{1}{3}\langle v\rangle \ell\rho = D\rho$, где плотность газа

$$\rho = mn = \frac{mp}{kT} = \frac{\mu p}{RT}.$$

Окончательно получаем:

$$\eta = D \cdot \frac{\mu p}{RT} \approx 1{,}34 \cdot 10^{-5}\,\text{Па} \cdot \text{с}.$$

Ответ: $D = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \cdot \frac{kT}{3\sqrt{2}\pi d^2 p} \approx 4{,}86 \cdot 10^{-6}\,\text{м}^2/\text{с}$; $\eta = D \cdot \frac{\mu p}{RT} \approx$ $\approx 1{,}34 \cdot 10^{-5}\,\text{Па} \cdot \text{с}$.

Задача 10.2.4. Коэффициент теплопроводности азота при температуре $t = 0°\text{C}$ равен $\lambda = 0{,}0134\,\text{Вт/(м} \cdot \text{К)}$. Оценить размер молекул азота в рамках модели твердых сфер. Удельную изохорическую теплоемкость азота считать равной $\bar{c}_V = 5R/(2\mu)$, где μ — молярная масса азота.

Решение

В приближении идеального газа его плотность равна:

$$\rho = mn = n\frac{\mu}{N_\text{A}}.$$

Подставляя $\langle v\rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}$, $\ell = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}$, ρ и $\bar{c}_V = \frac{5R}{2\mu}$ в выражение (10.10), для коэффициента теплопроводности получаем:

$$\lambda = \frac{1}{3}\langle v\rangle\, \ell\, \bar{c}_V \rho = \frac{1}{3} \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} \cdot \frac{5R}{2\mu} \cdot \frac{n\mu}{N_\text{A}} = \frac{5k_\text{B}}{3d^2}\sqrt{\frac{RT}{\pi^3\mu}}. \qquad (10.20)$$

Из (10.20) определяем эффективный диаметр молекулы азота в модели твердых сфер:

$$d^2 = \frac{5k_{\text{В}}}{3\lambda}\sqrt{\frac{RT}{\pi^3\mu}} = 9{,}04\cdot 10^{-20}\ \text{м}^2,$$

откуда $d \approx 3\cdot 10^{-10}\ \text{м} = 3\ \text{Å}$.

Ответ: $d = \sqrt{\frac{5k_{\text{В}}}{3\lambda}\sqrt{\frac{RT}{\pi^3\mu}}} \approx 3{,}0\cdot 10^{-10}\ \text{м}$.

Задача 10.2.5. Коэффициент теплопроводности воздуха при температуре $t_0 = 0°\text{C}$ и нормальном давлении равен $\lambda_0 = 0{,}0244\ \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$. Найти его значение при $t_1 = 40°\text{C}$. Эффективный диаметр молекул воздуха считать равным $d \approx 3{,}5\cdot 10^{-10}$ м.

Решение

Оценим длину свободного пробега молекул по формуле:

$$\ell = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} = \frac{k_{\text{В}}T_0}{\sqrt{2}\pi d^2 p} = \frac{1{,}38\cdot 10^{-23}\cdot 273}{\sqrt{2}\cdot 3{,}14\cdot (3{,}5)^2 10^{-20}\cdot 10^5} \approx 8{,}16\cdot 10^{-7}\ \text{м}.$$

Если размеры сосуда, в котором находится газ, значительно превосходят длину свободного пробега молекул, то для коэффициента теплопроводности справедлива формула (10.17).

Полагая в рамках классической теории $C_V = \text{const}$ и используя зависимость $\lambda \sim \sqrt{T}$, 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 10.2.6. При некоторых условиях коэффициенты диффузии и вязкости водорода равны $D = 1{,}42\cdot 10^{-4}\ \text{м}^2/\text{с}$ и $\eta = 8{,}5\cdot 10^{-6}\ \text{Па}\cdot\text{с}$. Определить концентрацию молекул водорода.

Решение

Из связи коэффициентов диффузии и вязкости

$$\eta = D\rho$$

определяем плотность газа:

$$\rho = \eta / D .$$

Концентрация молекул равна:

$$n = \frac{\rho}{m} = \frac{\rho N_A}{\mu} = \frac{\eta N_A}{\mu D} \approx 1{,}8 \cdot 10^{25}\ \text{м}^{-3} .$$

Ответ: $n = \dfrac{\eta N_A}{\mu D} \approx 1{,}8 \cdot 10^{25}\ \text{м}^{-3}$.

Задача 10.2.7. Во сколько раз коэффициент вязкости азота N_2 больше коэффициента вязкости водорода H_2 при одинаковой температуре? Эффективные диаметры молекул азота и водорода равны $d_1 = 3{,}6 \cdot 10^{-10}$ м и $d_2 = 2{,}8 \cdot 10^{-10}$ м соответственно.

Решение

Подставив в формулу (10.12) выражения

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}, \quad \ell = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}, \quad \rho = \frac{\mu p}{RT},$$

получаем зависимость коэффициента вязкости газа от его молярной массы:

$$\eta = \frac{1}{3}\langle v \rangle \ell \rho = \frac{1}{3}\sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \cdot \frac{k_B T}{\sqrt{2}\pi d^2 p} \cdot \frac{p\mu}{RT} \sim \frac{\sqrt{\mu}}{d^2} .$$

Следовательно, отношение коэффициентов вязкости азота и водорода составляет:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \sqrt{\frac{\mu_1}{\mu_2}} \left(\frac{d_2}{d_1} \right)^2 \approx 2{,}26 .$$

Ответ: больше в $\dfrac{\eta_1}{\eta_2} = \sqrt{\dfrac{\mu_1}{\mu_2}} \left(\dfrac{d_2}{d_1} \right)^2 \approx 2{,}26$ раз.

Задача 10.2.8. Объем идеального газа уменьшается в β раз. Во сколько раз изменятся при этом коэффициенты вязкости η и диффузии D газа, если процесс проводится: а) при постоянной температуре; б) при постоянном давлении? Размеры сосуда велики по сравнению с длиной свободного пробега молекул.

Решение

а). Рассмотрим процесс при $T = \text{const}$.

Зависимость коэффициента вязкости от температуры была получена в **задаче 10.2.1** (формула (10.16)):

$$\eta = \frac{1}{3}\sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \cdot \frac{k_{\text{B}}T}{\sqrt{2}\pi d^2 p} \cdot \frac{p\mu}{RT} = \left[\frac{2k_{\text{B}}}{3d^2}\sqrt{\frac{\mu}{\pi^3 R}}\right] \cdot \sqrt{T} = A\sqrt{T}\ ,$$

где A — постоянная.

Таким образом, η не зависит от объема и при $T = \text{const}$ не изменится.

Коэффициент диффузии зависит от давления и температуры по закону (см. формулу (10.15)):

$$D = \frac{1}{3}\langle v\rangle \ell = \left[\frac{2k_{\text{B}}}{3d^2}\sqrt{\frac{R}{\pi^3\mu}}\right] \cdot \frac{T^{3/2}}{p} = B\frac{T^{3/2}}{p}.$$

Если $T = \text{const}$, то из уравнения $pV = (M/\mu)RT$ следует, что давление газа при уменьшении объема V в β раз увеличится в β раз:

$$p_1 = \beta p_0.$$

Коэффициент диффузии станет равен:

$$D_1 = B\frac{T_1^{3/2}}{p_1} = B\frac{T_0^{3/2}}{\beta p_0} = D_0 / \beta\ ,$$

т.е. уменьшится в β раз.

б). При условии $p = \text{const}$ из уравнения $pV = (M/\mu)RT$ следует, что температура газа при уменьшении объема V в β раз уменьшится в β раз:

$$T_1 = T_0/\beta.$$

При этом коэффициент вязкости станет равен:

$$\eta_1 = A\sqrt{T_1} = A\sqrt{T_0/\beta} = \eta_0/\sqrt{\beta}\ ,$$

т.е. уменьшится в $\sqrt{\beta}$ раз.

Коэффициент диффузии станет равен:

$$D_1 = B\frac{T_1^{3/2}}{p_1} = B\frac{(T_0/\beta)^{3/2}}{p_0} = D_0/\beta^{3/2}\ ,$$

т.е. уменьшится в $\beta^{3/2}$ раз.

Ответ: а) η не изменится, D уменьшится в β раз;

б) η уменьшится в $\sqrt{\beta}$ раз, D уменьшится в $\beta^{3/2}$ раз.

10.3. Задачи для самостоятельного решения

Задача 10.3.1. Чему равен коэффициент вязкости азота при нормальных условиях, если его коэффициент диффузии 1,42 м^2/с?

***Ответ*:** $1{,}78\cdot10^{-5}$ Па·с.

Задача 10.3.2. Найти теплопроводность одноатомного газа, газокинетический диаметр молекулы которого $3{,}0\cdot10^{-10}$ м, температура t = 10°С, а давление $0{,}98\cdot10^{5}$ Па.

***Ответ*:** 13,2 мВт/(м·К).

Задача 10.3.3. Найти газокинетический диаметр молекулы кислорода, если у него при 0°С коэффициент вязкости равен $18{,}8\cdot10^{-6}$ Па·с.

***Ответ*:** $3{,}0\cdot10^{-10}$ м.

Глава 11

СТАЦИОНАРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ ВЯЗКОСТИ И ДИФФУЗИИ

11.1. Теоретический материал

Вязкость (внутреннее трение) *в газах и жидкостях* — это свойство текучих тел оказывать сопротивление перемещению одной их части относительно другой.

Механизм внутреннего трения в жидкостях и газах заключается в переносе хаотически движущимися молекулами импульса из одного слоя жидкости (газа) в другой в направлении, перпендикулярном упорядоченному, направленному течению жидкости (газа). В результате обмена молекулами между слоями, движущимися с различными скоростями, быстрее движущийся слой тормозится, а медленнее движущийся ускоряется.

Таким образом, наличие градиента скорости молекул в различных слоях вызывает процесс переноса импульса в направлении, противоположном grad u. Плотность потока импульса пропорциональна градиенту скорости:

$$\mathbf{j}_y = -\eta \frac{\partial u_x}{\partial y}, \qquad (11.1)$$

где η — ***коэффициент вязкости***, u_x — скорость движения слоев жидкости.

Поскольку поток импульса равен $J_u = \partial(mu)/\partial t$, процесс переноса импульса можно описать введением ***силы вязкого трения***.

Формула Ньютона для силы вязкого трения:

$$F_{\text{тр}} = -\eta \cdot \frac{\partial u}{\partial x} S = jS, \qquad (11.2)$$

где S — площадь поверхности, на которую действует сила вязкого трения, $\frac{\partial u}{\partial x}$ — градиент скорости в направлении, перпендикулярном течению жидкости (газа). Знак "минус" учитывает, что сила трения, действующая на более быстро движущиеся слои, направлена против скорости.

Жидкости, коэффициент вязкости η которых не зависит от градиента скорости $\partial u/\partial x$, называются *ньютоновскими жидко-*

стями, для которых справедлива формула Ньютона (11.2). Жидкости, не подчиняющиеся уравнению Ньютона, называются *неньютоновскими жидкостями* (растворы полимеров, кровь и другие жидкости, состоящие из сложных и крупных молекул).

Число Рейнольдса:

$$\mathrm{Re} = \frac{\rho u d}{\eta}, \qquad (11.3)$$

где ρ — плотность жидкости, u — характерная скорость потока, d — характерный линейный размер (например, диаметр трубы) и η — коэффициент динамической вязкости жидкости (газа).

Число Рейнольдса — это безразмерная величина, характеризующаяся отношением динамического давления (ρu^2), связанного с кинетической энергией движения потока, к касательному напряжению ($\eta u / d$), определяемому силами вязкости.

Для каждого вида течения существует критическое число Рейнольдса $\mathrm{Re}_{кр}$. При больших значениях числа Рейнольдса ($\mathrm{Re} > \mathrm{Re}_{кр}$) силы вязкости относительно малы и не способны сгладить турбулентные завихрения потока — течение становится *турбулентным*. При малых значениях числа Рейнольдса ($\mathrm{Re} < \mathrm{Re}_{кр}$) силы вязкости "гасят" турбулентность и перемешивание между соседними слоями отсутствует, что делает поток *ламинарным*. Например, для течения вязкой несжимаемой жидкости по *цилиндрической трубе с круглым сечением* $\mathrm{Re}_{кр} = 2300$.

Движение тел в вязкой среде. При малых числах Рейнольдса Re, т. е. при небольших скоростях движения (и небольших характерных линейных размерах тел), сопротивление среды обусловлено практически только силами трения. Стокс установил, что сила сопротивления в этом случае пропорциональна коэффициенту динамической вязкости η, скорости υ движения тела относительно жидкости и характерному размеру тела d (предполагается, что расстояние от тела до границ жидкости, например до стенок сосуда, значительно больше размеров тела).

Коэффициент пропорциональности зависит от формы тела. Так, *сила сопротивления при движении шарика в вязкой среде* при небольших скоростях выражается ***формулой Стокса***:

$$f_{сопр} = 6\pi R \eta \upsilon, \qquad (11.4)$$

где R — радиус шарика, υ — скорость его движения.

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 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 вязкости η обратно пропорционален свободному объему:

$$\eta = \frac{B}{V - V_0}, \tag{11.5}$$

где V — объем жидкости, V_0 — минимальный объем жидкости, который она занимала бы при максимальном сжатии, $(V–V_0)$ — свободный объем, B — константа.

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 ньютоновских-жидкостей уменьшается с ростом температуры:

Зависимость коэффициента вязкости жидкости от температуры описывается формулой Я.И.Френкеля:

$$\eta = C\exp\left(+\frac{u_a}{k_{\text{B}}T}\right), \tag{11.6}$$

где u_a — энергия активации перескоков молекул из одного состояния устойчивого равновесия в другое, C — константа (в первом приближении).

Таким образом, коэффициент вязкости жидкостей характеризуется *экспоненциальной зависимостью от температуры*.

Диффузия — процесс взаимного проникновения молекул или атомов одного вещества между молекулами или атомами другого, приводящий к самопроизвольному выравниванию их концентраций по всему занимаемому объёму. При этом перенос вещества происходит из области с высокой концентрацией молекул некоторого вещества в смеси газов (и жидкостей) в область с низкой концентрацией (при наличии градиента концентрации grad n).

Уравнение для плотности потока молекул (диффузии) вещества имеет вид:

$$\mathbf{j}_D = -D \cdot \mathrm{grad}\, n\,, \tag{11.7}$$

где D — ***коэффициент диффузии***.

В одномерном случае, когда концентрация меняется вдоль оси OX,

$$j_D = -D\frac{\partial n}{\partial x}\,. \tag{11.8}$$

11.2. Задачи с решениями

Задача 11.2.1. Две большие параллельные прямоугольные пластины находятся на расстоянии d друг от друга. Пространство между пластинами заполнено жидкостью с коэффициентом вязкости η. Одна из пластин закреплена, а другая движется со скоростью υ_0 вдоль одной из сторон (см. рис. 11.1). Найти распределение скоростей жидкости между пластинами в зависимости от расстояния y слоя до неподвижной пластины и силу вязкого трения, действующую на единицу площади каждой из пластин. Краевыми эффектами пренебречь.

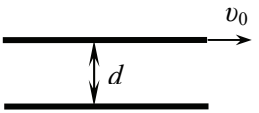


Рис. 11.1. Две параллельные пластины, находящиеся на расстоянии d.

Решение

Направим ось Y перпендикулярно пластинам, совместив начало отсчета с неподвижной пластиной. Будем считать градиент скорости в направлении, перпендикулярном пластинам, постоянным и равным:

$$\frac{\partial \upsilon}{\partial y} = \frac{\upsilon_0}{d}\,,$$

откуда при $0 \le y \le d$:

$$\upsilon = \upsilon_0 (y / d)\,.$$

Согласно формуле Ньютона сила вязкого трения, действующая на единицу площади движущейся пластины, равна:

$$f = j_{mv} = -\eta\frac{\partial \upsilon}{\partial y} = -\eta\frac{\upsilon_0}{d}\,.$$

Она направлена в сторону, противоположную скорости пластины (на это указывает знак «минус»). Такая же сила будет действовать на единицу площади неподвижной пластины (можно связать

систему координат с движущейся пластиной, тогда её скорость будет равна нулю, а второй пластины ($-v_0$)).

Ответ: $v = v_0(y/d)$; $|f| = \eta\dfrac{v_0}{d}$.

Задача 11.2.2. Пространство между двумя коаксиальными цилиндрами заполнено водородом (рис. 11.2). Высота внутреннего цилиндра h, его радиус R_1, высота внешнего цилиндра $h_2 >> h_1$ и радиус R_2. 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. 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. Определить коэффициент вязкости и построить графики угловой и линейной скорости молекул газа между цилиндрами для следующих параметров: $h = 20\,\text{см}$, $R_1 = 4\,\text{см}$, $R_2 = 4{,}1\,\text{см}$, $\omega_0 = 30\,\text{рад/с}$, $M_0 = 2{,}22\cdot10^{-5}\,\text{н}\cdot\text{м}$.

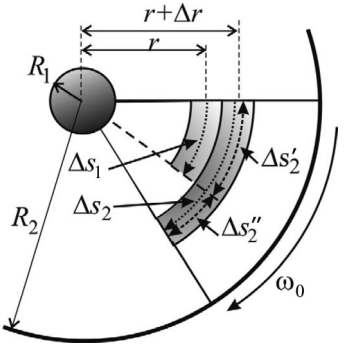


Рис. 11.2. К решению **задачи 11.2.2**. Пространство между двумя коаксиальными цилиндрами заполнено водородом (вид сверху, со стороны торцов цилиндров).

Решение

Сила внутреннего трения, которая вовлекает во вращение концентрические слои газа, связана с различием угловых скоростей соседних слоев, то есть с зависимостью $\omega(r)$.

Рассмотрим поперечное сечение цилиндров и движение слоев, отстоящих друг от друга на расстояние Δr (рис. 11.2). 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. 11.2):

$$\Delta s_{\text{отн}} \equiv \Delta s_2'' = \Delta s_2 - \Delta s_2' = \\ = \left[(\omega + \Delta\omega)(r + \Delta r) - \omega(r + \Delta r)\right]\Delta t \approx r\Delta\omega\Delta t\,.$$

Так как $\lim\limits_{\Delta t \to 0} \dfrac{\Delta s_{\text{отн}}}{\Delta t} = \dfrac{\partial s_{\text{отн}}}{\partial t} = u_{\text{отн}}(r) = \left[u(r) + \mathrm{d}u\right] - u(r) = \mathrm{d}u$, где $u_{\text{отн}}(r)$ — относительная скорость движения частиц в соседних слоях, $u(r)$ — скорость движения частиц, находящихся на расстоянии r от оси цилиндров, $\left[u(r) + \mathrm{d}u\right]$ — скорость движения частиц, находящихся на расстоянии $(r + \mathrm{d}r)$, то с изменением радиуса слоя газа изменение скорости имеет вид (радиальный градиент скорости):

$$\frac{\partial u}{\partial r} = \frac{\partial s_{\text{отн}}/\partial t}{\partial r} = r\frac{\partial \omega}{\partial r}.$$

Градиент скорости приводит к появлению потока импульса (11.1), который определяет силу f вязкого трения в газе (формула Ньютона) (11.2):

$$F = J_{mu} = j_{mu}S = -\eta\frac{\partial u}{\partial r}S = -\eta r\frac{\partial \omega}{\partial r}(2\pi rh). \qquad (11.9)$$

Условие стационарности вращения слоя жидкости (отсутствия у слоя углового ускорения) можно записать в следующем виде:

$$\left|\mathbf{M}(r)\right| = \left|\mathbf{M}(r + \mathrm{d}r)\right| = \text{const}.$$

Используя (11.9), получаем:

$$\left|\mathbf{M}(r)\right| = rF = \eta r^2\frac{\partial \omega}{\partial r}(2\pi rh) = \text{const}. \qquad (11.10)$$

Это условие остается справедливым и для слоя, прилегающего к внутреннему цилиндру, для которого момент механических сил равен M_0:

$$\left|\boldsymbol{M}(r)\right| = M_0. \qquad (11.11)$$

Подставляя в (11.10) значение константы (11.11), получаем уравнение:

$$\frac{\partial \omega}{\partial r} = \frac{M_0}{2\pi h\eta r^3}. \qquad (11.12)$$

Полагая, что скорости прилегающих к цилиндрам слоев совпадают со скоростями цилиндров, получаем граничные условия для угловой скорости:

$$\omega(R_1) = 0 \qquad \text{и} \qquad \omega(R_2) = \omega_0. \qquad (11.13)$$

Решая уравнение (11.12) с первым граничным условием (11.13), находим:

$$\omega(r) = \frac{M_0}{4\pi h\eta}\left(\frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{r^2}\right). \qquad (11.14)$$

Используя второе граничное условие, получаем:

$$\eta = \frac{M_0}{4\pi h\omega_0}\left(\frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{R_2^2}\right). \qquad (11.15)$$

Подставляя (11.15) в (11.14), окончательно определяем зависимость угловой скорости от расстояния r до оси цилиндров:

$$\omega(r) = \omega_0 \frac{1/R_1^2 - 1/r^2}{1/R_1^2 - 1/R_2^2}, \qquad (11.16)$$

откуда находим распределение скорости u упорядоченного движения молекул газа между цилиндрами:

$$u(r) = r\omega(r) = r\omega_0 \frac{1/R_1^2 - 1/r^2}{1/R_1^2 - 1/R_2^2}. \qquad (11.17)$$

Используя данные задачи, получаем численное значение коэффициента вязкости:

$$\eta = \frac{M_0}{4\pi h\omega_0}\left(\frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{R_2^2}\right) = \frac{2{,}22\cdot 10^{-5}}{4\cdot 3{,}14\cdot 0{,}2\cdot 30}\cdot\left(\frac{1}{(0{,}04)^2} - \frac{1}{(0{,}041)^2}\right) \approx$$

$$\approx 7{,}4\cdot 10^{-6}\,\text{Па}\cdot\text{с}.$$

Графики полученных зависимостей (11.16) и (11.17) представлены на рис. 11.3. Поскольку расстояние между цилиндрами мало,

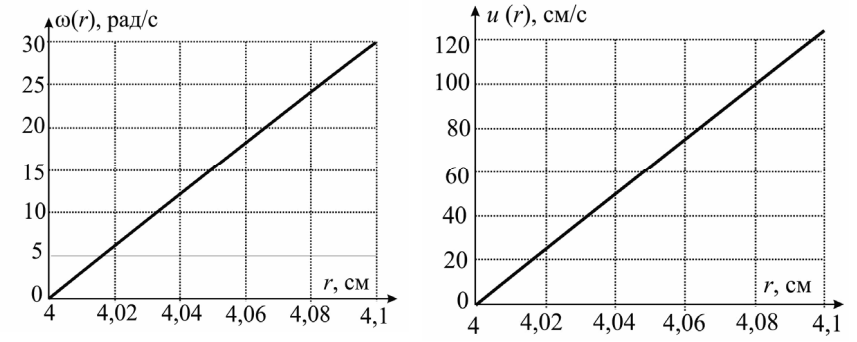


Рис. 11.3. Радиальное распределение угловой (*а*) и линейной (*б*) скоростей молекул газа межу цилиндрами.

то в первом приближении зависимости имеют приблизительно линейный характер.

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* (11.3): $\mathrm{Re} = \rho u d / \eta$, где ρ — плотность, u — характерная скорость потока, d — характерный линейный размер (например, диаметр трубы), η — коэффициент вязкости. Число Рейнольдса характеризует вид течения и обычно определяется экспериментально.

Ламинарному течению соответствует $\mathrm{Re} < \mathrm{Re}_{кр}$, а турбулентное течение возникает при $\mathrm{Re} > \mathrm{Re}_{кр}$.

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

$$\mathrm{Re} = \frac{\rho u_{\max} R_2}{\eta}. \qquad (11.18)$$

Критическое значение для данной геометрии течения газа $\mathrm{Re}_{кр} = 1000$. Условие ламинарности потока:

$$\mathrm{Re} < 1000$$

накладывает ограничение на плотность газа:

$$\rho < \rho_c = 10^3 \frac{\eta}{u \cdot r}.$$

Подставляя данные задачи, получаем:

$$\rho_c = 10^3 \frac{\eta}{\omega_0 R_2^2} = 10^3 \frac{7{,}4 \cdot 10^{-6}}{30 \cdot (4{,}1 \cdot 10^{-2})^2} \approx 0{,}17\,\text{кг/м}^3.$$

При атмосферном давлении и температуре $T \approx 300\,\mathrm{K}$ плотность водорода

$$\rho = \frac{p \cdot M_{H_2}}{RT} \approx \frac{10^5 \cdot 2 \cdot 10^{-3}}{8{,}31 \cdot 300} \approx 0{,}080\,\text{кг/м}^3 < \rho_c,$$

т.е. *условие ламинарности соблюдается*.

2. Число Рейнольдса используется в качестве критерия подобия при моделировании течения жидкостей и газов, например, при мо-

делировании 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.

Ответ: $\eta = \dfrac{M_0}{4\pi h\omega_0}\left(\dfrac{1}{R_1^2} - \dfrac{1}{R_2^2}\right) \approx 7{,}4\cdot 10^{-6}\ \text{Па}\cdot\text{с}$,

$$\omega(r) = \omega_0 \frac{1/R_1^2 - 1/r^2}{1/R_1^2 - 1/R_2^2}.$$

Задача 11.2.3. Вязкая жидкость течет вдоль длинной цилиндрической трубы с круглым сечением, радиус которого R. Перепад давления на длине трубы h составляет Δp (рис. 11.4). Коэффициент вязкости жидкости η. Определить среднюю скорость потока жидкости и объем жидкости, протекающей через выделенное сечение трубы в единицу времени.

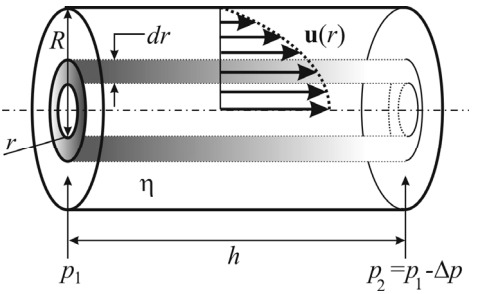


Рис. 11.4. Ламинарное течение вязкой жидкости по трубе за счет перепада давления Δp на длине h. Затемнена трубка тока, имеющая радиус r и толщину dr.

Решение

Для течения жидкости вдоль цилиндрической трубы критическое значение числа Рейнольдса $\text{Re}_{\text{кр}} \approx 2\,300$ (см. замечание 1 к **задаче 11.2.2**). При $\text{Re} = \rho u(2r)/\eta < \text{Re}_{\text{кр}}$ течение жидкости — ламинарное, при $\text{Re} > \text{Re}_{\text{кр}}$ — 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 $T = 20°\text{C}$ 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), най-

дем 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. 11.4).

Запишем уравнение движения (второй закон Ньютона) для массы жидкости, заключенной в трубке тока длиной h. Учитывая, что движение жидкости равномерное и ускорение равно нулю, получим:

$$0 = \Delta p \cdot (2\pi r \mathrm{d}r) + f_r - f_{r+\mathrm{d}r}, \qquad (11.19)$$

где f_r — сила вязкого трения, действующая на внутреннюю боковую поверхность цилиндрической трубки, а $f_{r+\mathrm{d}r}$ — на внешнюю боковую поверхность; Δp — разность давлений на торцевых поверхностях трубки, а $2\pi r\mathrm{d}r$ — площадь торцевой поверхности.

На основании уравнения Ньютона (11.2) можно записать:

$$f_r = -\eta \left(\frac{\partial u}{\partial r} 2\pi r h \right)\Bigg|_r, \qquad f_{r+\mathrm{d}r} = -\eta \left(\frac{\partial u}{\partial r} 2\pi r h \right)\Bigg|_{r+\mathrm{d}r}.$$

Для разности сил вязкого трения имеем:

$$f_{r+\mathrm{d}r} - f_r = -2\pi\eta h \left[\left(r \frac{\partial u}{\partial r} \right)\Bigg|_{r+\mathrm{d}r} - \left(r \frac{\partial u}{\partial r} \right)\Bigg|_r \right] = -2\pi\eta h \cdot \mathrm{d}\left(r \frac{\partial u}{\partial r} \right).$$

Подставляя полученное соотношение в (11.19), получаем уравнение:

$$-\frac{\Delta p}{\eta h} r\mathrm{d}r = \mathrm{d}\left(r \frac{\partial u}{\partial r} \right),$$

интегрируя которое, находим:

$$-\frac{\Delta p}{2\eta h} r^2 = r \frac{\partial u}{\partial r} + C_1.$$

Из условия $\left.\frac{\partial u}{\partial r}\right|_{r=0} = 0$ получаем, что константа интегрирования C_1=0.

Таким образом, приходим к уравнению:

$$-\frac{\Delta p}{2\eta h} r = \frac{\partial u}{\partial r},$$

интегрируя которое при условии $u\big|_{r=R} = 0$, находим:

$$u(r) = \frac{\Delta p}{4\eta h}(R^2 - r^2).$$

Максимальной скоростью $u_0 = \dfrac{R^2 \Delta p}{4\eta h}$ обладает поток при $r = 0$.

За время δt через сечение данной трубки тока проходит объем жидкости, равный

$$\mathrm{d}V = u(r)\delta t \cdot (2\pi r \mathrm{d}r).$$

Суммарный объем жидкости, протекающей через выделенное сечение цилиндрической трубы, равен:

$$\delta V = \int \mathrm{d}V = \int_0^R \frac{\Delta p}{4\eta h}\left(R^2 - r^2\right)\delta t \cdot 2\pi r \mathrm{d}r = \delta t \frac{\pi R^4 \Delta p}{8\eta h},$$

а объемный поток (*расход*) жидкости составляет:

$$J_V = \frac{\delta V}{\delta t} = \frac{\pi R^4 \Delta p}{8\eta h} \text{ — } \textit{формула Пуазейля}. \quad (11.20)$$

Определим среднее по сечению значение скорости потока:

$$\langle u \rangle = \frac{1}{\pi R^2}\int_0^R \frac{\Delta p}{4\eta h}\left(R^2 - r^2\right) \cdot 2\pi r \mathrm{d}r = \frac{R^2 \Delta p}{8\eta h} = \frac{u_0}{2}.$$

Формула Пуазейля (11.20) по форме аналогична закону Ома, где вместо силы тока — объемный поток 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

$$Z = \frac{8\eta h}{\pi R^4}, \quad (11.21)$$

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*).

Ответ: $\langle u \rangle = \dfrac{R^2 \Delta p}{8\eta h}$, $J_V = \dfrac{\pi R^4}{8\eta}\dfrac{\Delta p}{h}$.

Задача 11.2.4. Система кровообращения человека по своей структуре похожа на водопроводную систему: движение крови по сосудам происходит так же, 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. Оценить объемный поток крови J_V, градиент давления в аорте $\Delta p / h$ и число капилляров $N_к$ в системе, полагая, что капилляры подключены к системе обращения крови параллельно.

Решение

Средняя скорость движения жидкости по трубке составляет $\langle u \rangle = \dfrac{J_V}{\pi R^2}$, откуда

$$J_V = \pi R_A^2 \langle u_A \rangle = \pi \left(13 \cdot 10^{-3}\right)^2 \cdot 20 \cdot 10^{-2} =$$

$$= 1,06 \cdot 10^{-4}\ \text{м}^3 / \text{с} = 106\ \text{см}^3 / \text{с}. \qquad (11.22)$$

Из формулы (11.20) находим градиент давления:

*) При различных патологиях значения вязкости крови могут изменяться от $1,7 \cdot 10^{-3}$ до $22,9 \cdot 10^{-3}$ Па · с.

$$\frac{\Delta p}{h}=\frac{8\eta J_V}{\pi R_A^4}=\frac{8\eta\langle u_A\rangle}{R_A^2}=\frac{8\cdot 5\cdot 10^{-3}\cdot 0,2}{(13\cdot 10^{-3})^2}\approx 47\,\text{Па/м}.$$

При параллельном соединении через каждый капилляр проходит поток J_V/N_k. Используя соотношение (11.22), получаем:

$$N_k=\frac{J_V}{\pi R_k^2\langle u_k\rangle}=\left(\frac{R_A}{R_k}\right)^2\frac{\langle u_A\rangle}{\langle u_k\rangle}\approx\left(\frac{13}{5\cdot 10^{-3}}\right)^2\frac{20}{0,03}\approx$$

$$\approx 4,5\cdot 10^9=4,5\,\text{млрд}.$$

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 11.2.5. 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 $R\approx 1$ мкм, оценить 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. 11.5) действуют сила тяжести, сила Архимеда $f_\text{А}=\frac{4}{3}\pi R^3\rho_\text{с}g$ и сила сопротивления, равная по *закону Стокса*:

$$f_\text{тр}=6\pi R\eta v, \qquad (11.23)$$

где v — скорость движения шарика.

Направим ось OY вертикально вниз. Уравнение движения шарика в проекции на ось Y имеет вид:

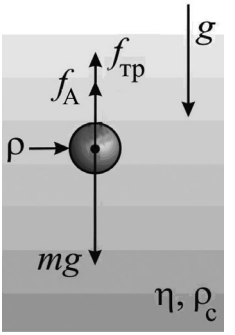


Рис. 11.5. Падение шарика в вязкой среде.

$$m\ddot{y} = mg - f_{\text{А}} - f_{\text{тр}}. \qquad (11.24)$$

Под действием силы тяжести скорость шарика растет, и одновременно появляется возрастающая пропорционально скорости шарика сила трения (11.23). Через некоторое время ускорение шарика станет равным нулю ($\ddot{y} = 0$), а его движение — равномерным. При этом выполняется условие:

$$0 = mg - f_{\text{А}} - f_{\text{тр}},$$

и уравнение движения шарика принимает вид:

$$0 = \frac{4}{3}\pi R^3 g(\rho - \rho_c) - 6\pi R\eta v_{\text{у}}.$$

Отсюда находим скорость v_y установившегося движения шарика:

$$v_{\text{у}} = \frac{2R^2 g(\rho - \rho_c)}{9\eta} \approx \frac{2\cdot 10^{-12}\cdot 10(2{,}5\cdot 10^3 - 1)}{9\cdot 1{,}7\cdot 10^{-5}} \approx 3{,}3\cdot 10^{-4}\,\text{м/с}.$$

Оценим время падения шарика с высоты $H = 3$м:

$$\tau \approx \frac{H}{v_{\text{у}}} = \frac{9H\eta}{2R^2 g(\rho - \rho_c)} \approx 9\cdot 10^3\,\text{с} \approx 2{,}5\,\text{час}.$$

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: $\tau = \dfrac{9H\eta}{2R^2 g(\rho - \rho_c)} \approx 9\cdot 10^3\,\text{с} \approx 2{,}5\,\text{час}.$

Задача 11.2.6. При изменении температуры жидкости от T_1 до T_2 расход жидкости, протекающей через трубу при постоянном напоре, уменьшился в n раз. Найти энергию активации ε_a перескоков молекул для данной жидкости.

Решение

Из формулы Пуазейля (11.20) для расхода жидкости

$$J_V = \frac{\pi R^4}{8\eta}\frac{\Delta p}{h} \qquad (11.25)$$

следует, что вязкость жидкости при изменении температуры возросла. Так как температурная зависимость коэффициента вязкости жидкости описывается формулой Френкеля (11.6):

$$\eta = C\exp\left(+\frac{\varepsilon_a}{k_{\text{B}}T}\right), \tag{11.26}$$

можно сделать вывод, что температура жидкости уменьшилась: $T_2 < T_1$.

Подставляя (11.26) в (11.25), получаем:

$$J_V = \frac{\pi R^4}{8C}\cdot\frac{\Delta p}{h}\exp\left(-\frac{\varepsilon_a}{k_{\text{B}}T}\right). \tag{11.27}$$

Запишем выражение (11.27) при двух температурах с учетом того, что расход жидкости при постоянном напоре уменьшился в n раз:

$$J_{V1} = \frac{\pi R^4}{8C}\cdot\frac{\Delta p}{h}\exp\left(-\frac{\varepsilon_a}{k_{\text{B}}T_1}\right);\quad \frac{J_{V1}}{n} = \frac{\pi R^4}{8C}\cdot\frac{\Delta p}{h}\exp\left(-\frac{\varepsilon_a}{k_{\text{B}}T_2}\right).$$

Поделив второе уравнение на первое, находим:

$$n = \exp\left[\frac{\varepsilon_a}{k_{\text{B}}}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)\right],$$

откуда определяем энергию активации:

$$\varepsilon_a = \frac{k_{\text{B}}T_1T_2}{T_1-T_2}\ln n\,.$$

Ответ: $\varepsilon_a = \dfrac{k_{\text{B}}T_1T_2}{T_1-T_2}\ln n$.

Задача 11.2.7. Два одинаковых параллельных диска, оси которых совпадают, расположены на расстоянии h друг от друга. Радиус каждого диска равен a, причем $a >> h$. Диски помещены в сильно разреженный газ с молярной массой μ, температурой T и давлением p. Один диск вращают с небольшой угловой скоростью ω. Какой момент внешних сил M_0 надо приложить к другому диску, чтобы он был неподвижен?

Решение

Поскольку газ сильно разрежен, молекулы практически не соударяются друг с другом и передают момент количества движения,

полученный при ударе о вращающийся диск, второму диску. Частота ударов молекул о плоскую поверхность единичной площади равна:

$$\nu = \frac{1}{4} n \langle v \rangle = \frac{1}{4} n \sqrt{\frac{8 k_{\text{B}} T}{\pi m}} .$$

Выделим на вращающемся диске кольцо радиусом r, шириной $\mathrm{d}r$ и площадью $2\pi r \mathrm{d}r$. Об это кольцо ежесекундно ударяются и отражаются от него

$$\mathrm{d}N = \frac{1}{4} n \langle v \rangle \cdot 2\pi r \mathrm{d}r$$

молекул, каждая из которых уносит момент количества движения

$$L = m r^2 \omega .$$

Полный момент количества движения, получаемый *за единицу времени* вторым диском от ударяющихся о него молекул, равен:

$$\frac{\mathrm{d}L_{\text{полн}}}{\mathrm{d}t} = \int_0^a \frac{1}{4} n \langle v \rangle \cdot 2\pi r \cdot m \omega r^2 \mathrm{d}r = \frac{1}{8} \pi n m \omega \langle v \rangle a^4 . \qquad (11.28)$$

Поскольку $\frac{\mathrm{d}L}{\mathrm{d}t} = M$, то момент сил, действующих на второй диск со стороны молекул, равен найденной величине (11.28). Чтобы диск был неподвижен, момент внешних сил, который следует к нему приложить, должен быть таким же:

$$M_0 = \frac{\mathrm{d}L_{\text{полн}}}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{8} \pi n m \omega \langle v \rangle a^4 .$$

Выражая концентрацию молекул через давление газа: $n = \frac{p}{k_{\text{B}} T}$ и используя значение средней скорости молекул $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}$, а также учитывая, что $\mu = m N_{\text{A}}$ и $R = k_{\text{B}} N_{\text{A}}$, окончательно определяем искомый момент внешних сил:

$$M_0 = \frac{\pi p m \omega a^4}{8 k_{\text{B}} T} \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} = p \omega a^4 \sqrt{\frac{\pi \mu}{8RT}} .$$

Ответ: $M_0 = p \omega a^4 \sqrt{\frac{\pi \mu}{8RT}}$.

Задача 11.2.8. Открытый сосуд с теплоизолированными стенками частично заполнен водой, которая понемногу испаряется. Температура воды постоянна и на $\Delta T = 4$ К 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 $\overline{L}_1 = 2,4 \cdot 10^6$ Дж / кг.

Решение

Будем обозначать индексом 1 параметры паров H_2O, а индексом 2 — параметры воздуха.

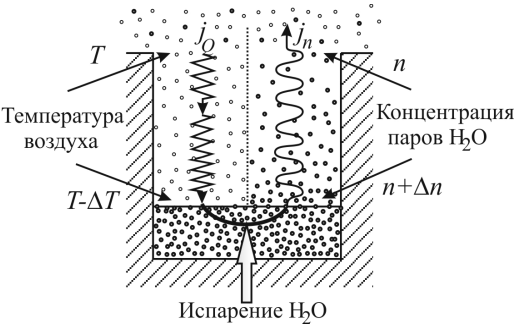


Рис. 11.6. Схематическое изображение процессов теплопроводности воздуха (слева) и диффузии паров воды (справа).

Непрерывное испарение воды и диффузия испарившихся молекул воды (рис. 11.6, 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. 11.6, 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:

$$\Delta n_{1D} = \Delta n_{1L}, \tag{11.29}$$

2. Теплота q_{1L}, необходимая для выпаривания Δn_{1L} молекул и равная

$$\Delta q_{1L} = m_1 \Delta n_{1L} \cdot \overline{L} \tag{11.30}$$

(m_1 — масса одной молекулы воды), должна компенсироваться теплотой $\Delta q_{2\lambda}$, приносимой воздухом в процессе теплопроводности за то же время Δt:

$$\Delta q_{1L} = \Delta q_{2\lambda}\,. \tag{11.31}$$

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). Применим к этим процессам уравнения Фурье (10.3) и Фика (11.8). Предположим, что градиенты концентрации и температуры постоянны и равны соответственно

$$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}z} \approx \frac{\Delta n}{h} \text{ и } \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z} \approx \frac{\Delta T}{h}\,,$$

где h — расстояние от поверхности воды до края сосуда.

Тогда уравнения диффузии молекул воды и теплопроводности воздуха принимают вид:

$$j_n = \frac{\Delta n_{1D}}{\Delta t} = -D\frac{\Delta n}{h}\,, \tag{11.32}$$

$$j_Q = \frac{\Delta q_{2\lambda}}{\Delta t} = -\lambda\frac{\Delta T}{h}\,. \tag{11.33}$$

Используя (11.29)–(11.31), запишем систему уравнений (11.32) и (11.33) относительно Δn_{1L}:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\Delta n_{1L}}{\Delta t} &= -D\frac{\Delta n}{h} \\ \frac{m_1 \Delta n_{1L}\cdot \overline{L}_1}{\Delta t} &= -\lambda\frac{\Delta T}{h}. \end{aligned}\right\} \tag{11.34}$$

Деля одно уравнение системы (11.34) на другое, получаем:

$$\Delta n = \frac{\lambda \Delta T}{m_1 \overline{L}_1 D}\,. \tag{11.35}$$

Здесь $\lambda = (1/3)\langle v_2\rangle\, l_2\, \overline{c}_V \rho_2$ — коэффициент теплопроводности воздуха, $D = (1/3)\ell_1\langle v_1\rangle$ — коэффициент диффузии паров воды. Подставляя выражения для коэффициентов переноса в (11.35) и учитывая, что $\ell_1 = \ell_2$, находим:

$$\Delta n = \frac{\langle v_2\rangle \rho_2 \overline{c}_V}{\langle v_1\rangle m_1 \overline{L}_1}\Delta T\,.$$

При вычислении отношения средних скоростей молекул воздуха $\langle v_2 \rangle$ и паров воды $\langle v_1 \rangle$ можно положить их температуры одинаковыми, тогда $\langle v_2 \rangle / \langle v_1 \rangle = \sqrt{\mu_1 / \mu_2}$, где μ_1 и μ_2 — молярные массы воды и воздуха соответственно. Считая удельную теплоемкость воздуха равной $\overline{c}_V = 5R/(2\mu_2)$, где $\mu_2 = 29 \cdot 10^{-3}$ кг/моль, и плотность $\rho_2 \approx 1{,}29\,\text{кг/м}^3$, окончательно получаем:

$$\Delta n = \frac{5R\rho_2 N_\text{A} \Delta T}{2\overline{L}_1 \mu_2 \sqrt{\mu_1 \mu_2}} \approx$$

$$\approx \frac{5 \cdot 8{,}3 \cdot 1{,}29 \cdot 6 \cdot 10^{23} \cdot 4}{2 \cdot 2{,}4 \cdot 10^6 \cdot 29 \cdot 10^{-3} \sqrt{18 \cdot 29 \cdot 10^{-6}}} \approx 4{,}04 \cdot 10^{22}\,\text{м}^{-3}.$$

Ответ: $\Delta n = \dfrac{5R\rho_2 N_\text{A} \Delta T}{2\overline{L}_1 \mu_2 \sqrt{\mu_1 \mu_2}} \approx 4{,}04 \cdot 10^{22}\,\text{м}^{-3}$.

11.3. Задачи для самостоятельного решения

Задача 11.3.1. Вязкая жидкость течет по системе из трех последовательно соединенных коаксиальных цилиндрических трубок (рис. 11.17, верхняя часть). Длины всех трубок одинаковы и равны h, а радиусы относятся, как $R_1 : R_2 : R_3 = 6 : 2 : 1$. Изобразить графически зависимость давления в жидкости вдоль оси трубок. Поток жидкости считать ламинарным.

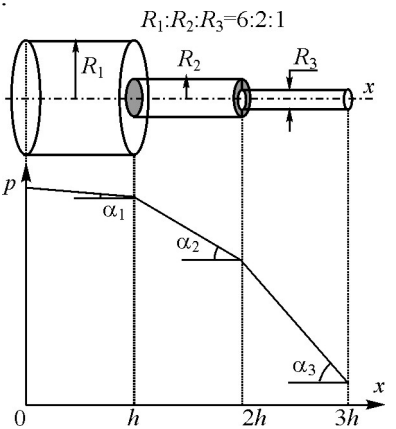


Рис. 11.7. Зависимость давления жидкости вдоль оси трубок в системе трех последовательно соединенных коаксиальных цилиндрических трубок.

Ответ: см. рис. 11.7 (нижняя часть).

Задача 11.3.2. Определить, на какой угол φ повернется диск, подвешенный на упругой нити, если под ним на расстоянии $h = 1$ см вращается второй такой же диск с угловой скоростью $\omega = 50$ рад/с. Радиус дисков $R = 10$ см, модуль кручения нити $f = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·см/рад, вязкость воздуха считать равной $\eta = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ Па·с. Краевыми эффектами пренебречь. Движение воздуха между дисками считать ламинарным.

Ответ: $\varphi = \dfrac{\eta \omega \pi R^4}{2fh} \approx 81°$.

Задача 11.3.3. Какова максимальная скорость течения воды при температуре $t = 15$°C по трубе с внутренним диаметром $d = 2$ см, при которой течение еще остается ламинарным? Определить при такой скорости разность давлений между двумя точками внутри трубы, расстояние между которыми $h = 200$ м. Коэффициент вязкости воды при указанной температуре равен $\eta = 1{,}1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

Ответ: $\upsilon_{\max} = \dfrac{\eta \cdot \mathrm{Re}}{\rho d} \approx 0{,}165$ м/с; $\Delta p = \dfrac{32 \eta \upsilon_{\max} h}{d^2} \approx 2{,}9 \cdot 10^3$ Па.

Глава 12

СТАЦИОНАРНАЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ

12.1. Теоретический материал

Теплопроводность — перенос теплоты от более нагретых тел (или частей одного тела) к менее нагретым, осуществляющийся путем непосредственной передачи энергии теплового хаотического движения от частиц (молекул, атомов, электронов), обладающих большей энергией, частицам с меньшей энергией.

Плотность потока тепла $\boldsymbol{j_Q}$ — количество теплоты, переносимое за одну секунду через площадку единичной площади, перпендикулярную направлению потока. Плотность потока теплоты $\mathbf{j}_Q$ согласно з**акону (уравнению) Фурье для теплопроводности** равна:

$$\mathbf{j}_Q = -\lambda \cdot \mathrm{grad}\, T\ , \tag{12.1}$$

где λ — ***коэффициент теплопроводности*** вещества, T — температура.

Коэффициент теплопроводности зависит от структуры, плотности, влажности, температуры вещества. Коэффициент теплопроводности наиболее высок у металлов. Для *анизотропных материалов* (таких, как древесина) λ зависит от направления теплового потока: вдоль волокон λ примерно в два раза выше, чем в поперечном направлении.

В газах коэффициент теплопроводности равен:

$$\lambda = \frac{1}{3}\langle v \rangle\, \ell\, \overline{c}_V \rho\,, \tag{12.2}$$

где $\overline{c}_V$ — удельная теплоемкость газа в изохорическом процессе, ρ — плотность газа.

Полный поток тепла, переносимого через поверхность площадью S за единицу времени, равен:

$$J = \int\limits_S \left(\mathbf{j}_Q \cdot \mathbf{n}\mathrm{d}S\right) = \int\limits_S j_{Qn}\mathrm{d}S\,, \tag{12.3}$$

где j_{Qn} — нормальная к площадке компонента плотности потока $\mathbf{j}_Q$, $\mathbf{n}\mathrm{d}S$ — вектор, направленный по нормали $\mathbf{n}$ к элементу поверхности и численно равный площади $\mathrm{d}S$ этого элемента поверхности.

Формула Ньютона – Рихмана для количества теплоты, отдаваемой телом окружающей среде в результате теплообмена:

$$Q_{\text{потерь}} = \alpha\left(T_1 - T_0\right)S\,, \qquad (12.4)$$

где α — ***коэффициент теплоотдачи (теплообмена)***, T_1 и T_0 — температуры тела и окружающей среды соответственно.

Коэффициент теплоотдачи показывает, какое количество теплоты переходит в единицу времени от более нагретого к менее нагретому теплоносителю через 1 м^2 теплообменной поверхности при разности температур между теплоносителями 1К.

Он зависит от многих факторов (температуры тела, состояния поверхности, геометрии тела и пр.), поэтому α является функцией процесса теплоотдачи и определяется экспериментально.

Замечание. Процесс передачи тепла в общем случае может осуществляться тремя способами: *теплопроводностью*, *конвекцией* и *излучением*.

Конвекция — перенос массы в результате макроскопического перемещения (перемешивания), происходящий благодаря наличию поля силы тяжести или механического воздействия.

Конвекция играет значительную роль, например, в процессе теплопередачи в воздухе. Для уменьшения вклада конвекции в перенос теплоты используются пористые теплоизоляционные материалы. В таких материалах, имеющих низкую теплопроводность, конвекция внутри микроскопических пор не возникает, и теплопередача осуществляется только за счет теплопроводности воздуха, чем и объясняется низкая теплопроводность таких материалов.

Излучение — генерация нагретыми телами электромагнитных волн, обладающих энергией и импульсом. Распространение электромагнитных волн от нагретого тела сопровождается потоком энергии.

Далее при решении задач из всех процессов теплопереноса будет рассмотрен только процесс теплопроводности.

12.2. Задачи с решениями

Задача 12.2.1. Пространство между двумя очень длинными коаксиальными цилиндрами, радиусы которых R_1 и R_2 ($R_2 > R_1$, см. рис. 12.1), заполнено однородным веществом, коэффициент теплопроводности которого $\lambda = \text{const}$. Температуры цилиндров поддер-

живаются постоянными: $T(R_1) = T_1$, $T(R_2) = T_2$, причем $T_1 > T_2$. Найти в пространстве между цилиндрами: $T(r)$, $\mathrm{d}T/\mathrm{d}r$ и поток теплоты J_Q в расчете на единицу длины цилиндров. Считать, что конвекция отсутствует.

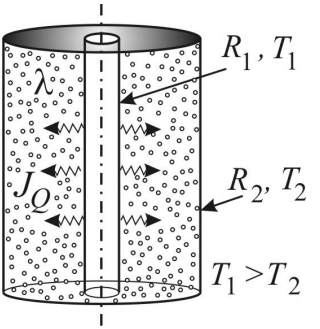


Рис. 12.1. Коаксиальные цилиндры с радиусами R_1 и R_2, пространство между которыми заполнено однородным веществом с λ = const.

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 ($R_1 < r < R_2$) и длины h (её площадь равна $S = 2\pi rh$) найдем, используя закон Фурье (12.1):

$$J_Q = j_Q S = -\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \cdot 2\pi rh = \text{const}. \qquad (12.5)$$

В уравнении (12.5) разделяем переменные и производим интегрирование:

$$-2\pi h\lambda \int_{T_1}^{T_2} \mathrm{d}T = J_Q \cdot \int_{R_1}^{R_2} \frac{\mathrm{d}r}{r}, \qquad (12.6)$$

$$2\pi h\lambda (T_1 - T_2) = J_Q \cdot \ln \frac{R_2}{R_1},$$

откуда находим величину потока теплоты J_Q, приходящегося на единицу длины цилиндров:

$$J_{Q1} = \frac{2\pi\lambda}{\ln(R_2/R_1)}(T_1 - T_2). \qquad (12.7)$$

По форме уравнение (12.7) 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. Обратная величина $R_T = \dfrac{1}{2\pi\lambda}\ln(R_2/R_1)$ называется *тепловым (термическим) сопротивлением* единицы длины цилиндрической стенки.

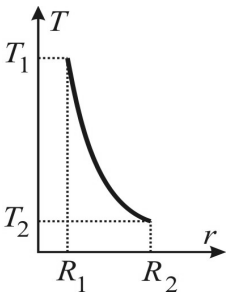


Рис. 12.2. Пространственное распределение температуры между цилиндрами.

Определим зависимость температуры T от расстояния r до оси цилиндров в пространстве между ними. Для этого проинтегрируем уравнение (12.6) в других пределах, положив $h = 1$:

$$-2\pi\lambda\int_{T_1}^{T} \mathrm{d}T = J_{Q1}\cdot\int_{R_1}^{r}\frac{\mathrm{d}r}{r},$$

$$2\pi\lambda\left(T_1 - T\right) = J_{Q1}\cdot\ln\frac{r}{R_1}. \qquad (12.8)$$

Подставляя в (12.8) значение J_{Q1}, находим функциональную зависимость температуры и градиента температуры от радиуса r:

$$T(r) = T_1 - (T_1 - T_2)\frac{\ln(r/R_1)}{\ln(R_2/R_1)}, \qquad (12.9)$$

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}r} = \frac{T_2 - T_1}{\ln(R_2/R_1)}\cdot\frac{1}{r} < 0.$$

Заметим, что распределение температуры вдоль радиуса (12.9) не зависит от коэффициента теплопроводности вещества, если $\lambda = \mathrm{const}$.

На рис. 12.2 представлена зависимость температуры от расстояния r до оси цилиндров.

Ответ: $T(r) = T_1 - (T_1 - T_2)\dfrac{\ln(r/R_1)}{\ln(R_2/R_1)}$; $\dfrac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}r} = \dfrac{T_2 - T_1}{\ln(R_2/R_1)}\cdot\dfrac{1}{r}$;

$$J_{Q1} = \frac{2\pi\lambda}{\ln\left(R_2/R_1\right)}\left(T_1 - T_2\right).$$

Задача 12.2.2. Найти распределение температуры в теплоизолированном стержне постоянной толщины длиной l, если его концы поддерживаются при температурах T_1 и $T_2 < T_1$. Стержень изготовлен из материала, теплопроводность которого изменяется в зависимости от температуры по закону: $\lambda(T) = \lambda_0/(1 + bT)$, где b и λ_0 – постоянные.

Решение

Направим ось X вдоль стержня, совместив начало отсчета с его торцом, имеющим температуру T_1 (см. рис. 12.3).

Для стационарной теплопроводности поток тепла через любое поперечное сечение стержня один и тот же:

$$J_Q = j_Q S = \text{const}.$$

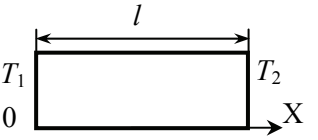


Рис. 12.3. Диэлектрический стержень с температурами торцов T_1 и $T_2 < T_1$.

Так как поперечное сечение стержня S постоянно, то плотность потока тепла вдоль стержня j_Q также остается постоянной: $j_Q = \text{const}$.

Используя уравнение Фурье (12.1), с учетом зависимости $\lambda(T) = \lambda_0/(1+bT)$ получаем:

$$j_Q \equiv j_0 = -\lambda \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x} = -\frac{\lambda_0}{1+bT} \cdot \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x} = \text{const}. \qquad (12.10)$$

Разделяя переменные в уравнении (12.10) и интегрируя в пределах от $(x=0,\ T_1)$ до $(x=l,\ T_2)$, находим:

$$j_0 \int_0^l \mathrm{d}x = -\lambda_0 \int_{T_1}^{T_2} \frac{\mathrm{d}T}{1+bT},$$

откуда определяем величину

$$j_0 = \frac{\lambda_0}{bl} \ln \frac{1+bT_1}{1+bT_2}.$$

Используя полученный результат, вновь интегрируем уравнение (12.10) в пределах от $(x=0,\ T_1)$ до произвольной точки с координатой x и температурой T и получаем:

$$j_0 x = -\frac{\lambda_0}{b} \ln \frac{1+bT}{1+bT_1},$$

откуда

$$T(x) = \left(\frac{1}{b} + T_1\right) \exp\left(-\frac{j_0 b}{\lambda_0} x\right) - \frac{1}{b}.$$

Подставляя j_0, окончательно для распределения температуры вдоль стержня получаем:

$$T(x) = \left(\frac{1}{b} + T_1\right) \exp\left(-\frac{x}{l} \ln \frac{1+bT_1}{1+bT_2}\right) - \frac{1}{b} = \left(\frac{1}{b} + T_1\right) \cdot \left(\frac{1+bT_1}{1+bT_2}\right)^{-x/l} - \frac{1}{b}.$$

Ответ: $T(x)=\left(\frac{1}{b}+T_1\right)\cdot\left(\frac{1+bT_1}{1+bT_2}\right)^{-x/l}-\frac{1}{b}$.

Задача 12.2.3. Между двумя металлическими стенками, температуры которых T_1 и $T_2 < T_1$, зажаты сложенные вплотную пластинки одинакового поперечного сечения толщиной d_1 и d_2, коэффициенты теплопроводности которых λ_1 и λ_2 соответственно (см. рис. 12.4). Боковые поверхности пластин теплоизолированы.

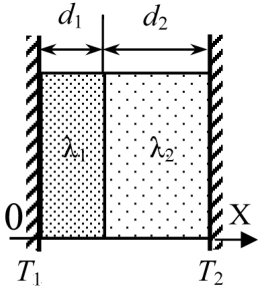


Рис. 12.4. Сложенные вплотную пластинки между стенками с температурами T_1 и $T_2 < T_1$.

1). Найти температуру T_0 поверхности соприкосновения пластин.

2). Определить теплопроводность λ такой системы.

Решение

Направим ось X перпендикулярно поверхностям металлических стенок, поместив начало отсчета на стенке с температурой T_1 (см. рис. 12.4).

1). Для стационарной теплопроводности как поток тепла через любое поперечное сечение стержней, так и плотность потока тепла j_0 – величины постоянные:

$$j_0 = \text{const}.$$

Записывая закон Фурье $j_0=-\lambda\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}=\text{const}$ для первой пластины, получаем:

$$j_0\int_0^{d_1}\mathrm{d}x=-\lambda_1\int_{T_1}^{T_0}\mathrm{d}T \quad\rightarrow\quad j_0=\frac{\lambda_1}{d_1}\left(T_1-T_0\right), \qquad (12.11)$$

где T_0 – температура поверхности соприкосновения пластин.

Аналогично для второй пластины находим:

$$j_0\int_{d_1}^{d_1+d_2}\mathrm{d}x=-\lambda_2\int_{T_0}^{T_2}\mathrm{d}T \quad\rightarrow\quad j_0=\frac{\lambda_2}{d_2}\left(T_0-T_2\right).$$

Приравнивая выражения для j_0, получаем уравнение:

$$\frac{\lambda_1}{d_1}\left(T_1-T_0\right)=\frac{\lambda_2}{d_2}\left(T_0-T_2\right),$$

откуда находим температуру T_0:

$$T_0 = \frac{\lambda_1 T_1 d_2 + \lambda_2 T_2 d_1}{\lambda_1 d_2 + \lambda_2 d_1}. \qquad (12.12)$$

2). Подставляя выражение (12.12) в формулу (12.11), определяем плотность потока тепла j_0:

$$j_0 = \frac{\lambda_1}{d_1}\left(T_1 - \frac{\lambda_1 T_1 d_2 + \lambda_2 T_2 d_1}{\lambda_1 d_2 + \lambda_2 d_1}\right) = \frac{T_1 - T_2}{d_1/\lambda_1 + d_2/\lambda_2}. \qquad (12.13)$$

Теперь рассмотрим одну однородную пластину толщиной $(d_1 + d_2)$ с коэффициентом теплопроводности λ и температурами торцов T_1 и T_2, проводящую тепло так же, как система из двух пластин. Для такой пластины из уравнения Фурье получаем:

$$j_0 \int_0^{d_1+d_2} \mathrm{d}x = -\lambda \int_{T_1}^{T_2} \mathrm{d}T \quad \rightarrow \quad j_0 = \frac{\lambda}{d_1 + d_2}\left(T_1 - T_2\right). \qquad (12.14)$$

Сравнивая выражения (12.13) и (12.14), определяем искомый коэффициент теплопроводности системы λ:

$$\lambda = \frac{d_1 + d_2}{d_1/\lambda_1 + d_2/\lambda_2}.$$

Замечание. Для нахождения теплопроводности рассматриваемой системы можно воспользоваться понятием *теплового (термического) сопротивления* пластин (см. **задачу 12.2.1**): $R_{Ti} = d_i / \lambda_i$, где $i = 1{,}2$. По правилу сложения тепловых сопротивлений при их последовательном соединении (аналогично вычислению сопротивления последовательно соединенных резисторов в электрических цепях) общее тепловое сопротивление двух пластин R_T равно:

$$R_T = R_{T1} + R_{T2},$$

то есть:

$$\frac{d_1 + d_2}{\lambda} = \frac{d_1}{\lambda_1} + \frac{d_2}{\lambda_2},$$

откуда находим коэффициент теплопроводности системы λ:

$$\lambda = \frac{d_1 + d_2}{d_1/\lambda_1 + d_2/\lambda_2}.$$

Ответ: $T_0 = \dfrac{\lambda_1 T_1 d_2 + \lambda_2 T_2 d_1}{\lambda_1 d_2 + \lambda_2 d_1}$; $\lambda = \dfrac{d_1 + d_2}{d_1/\lambda_1 + d_2/\lambda_2}$.

Задача 12.2.4. Температуры торцов горизонтального стержня длины l поддерживаются постоянными и равными T_1 и $T_2 < T_1$. Коэффициент теплопроводности стержня изменяется вдоль его оси по закону $\lambda = \lambda_0 + \alpha x$, где α – константа, x – расстояние от торца с большей температурой. Боковая поверхность стержня теплоизолирована. Определить температуру в центре стержня.

Решение

Используем уравнение Фурье для стационарной теплопроводности:

$$-\lambda(x)\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x} = j_0 = \mathrm{const}\,.$$

Учитывая зависимость $\lambda = \lambda_0 + \alpha x$, разделяя переменные и интегрируя, получаем:

$$j_0 \int_0^l \frac{\mathrm{d}x}{\lambda_0 + \alpha x} = -\int_{T_1}^{T_2} \mathrm{d}T\,, \qquad (12.15)$$

откуда находим плотность потока теплоты

$$j_0 = \alpha \cdot \frac{(T_1 - T_2)}{\ln(1 + \alpha l / \lambda_0)}\,. \qquad (12.16)$$

Затем, вновь интегрируя уравнение (12.15) в пределах от $(x = 0,\ T_1)$ до произвольной точки $(x,\ T)$, получаем:

$$j_0 \ln(1 + \alpha x / \lambda_0) = \alpha\left(T_1 - T\right). \qquad (12.17)$$

Подставляя найденное значение j_0, находим распределение температуры вдоль стержня:

$$T(x) = T_1 - (T_1 - T_2) \cdot \frac{\ln(1 + \alpha x / \lambda_0)}{\ln(1 + \alpha l / \lambda_0)}\,. \qquad (12.18)$$

В центре стержня $'x = l/2$. Подставляя это значение в (12.18), находим температуру в центре стержня:

$$T_{1/2} = T_1 - (T_1 - T_2)\frac{\ln\left(1 + \alpha l/(2\lambda_0)\right)}{\ln(1 + \alpha l / \lambda_0)}\,.$$

Ответ: $T_{1/2} = T_1 - (T_1 - T_2)\dfrac{\ln\left(1 + \alpha l/(2\lambda_0)\right)}{\ln(1 + \alpha l / \lambda_0)}$.

Задача 12.2.5. Ледяной шарик, имеющий температуру $T_0 = 0$ºС и радиус $R_0 = 5$ см, помещается в большой бассейн с водой при температуре $T_в = 20$ºС. Коэффициент теплопроводности воды $\lambda = 0{,}584$ Вт/(м·К), удельная теплота плавления льда $\overline{L} = 332{,}4$ Дж/г. Один килограмм льда занимает объем 1090 см^3. 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 растает.

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.

В связи с тем, что температура льда неизменна, а бассейн с водой большой, будем решать данную задачу в рамках модели, подразумевающей процесс теплопроводности в воде стационарным.

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:

$$T(r) = T_1 + \frac{(T_2 - T_1)}{\left(1/r_2 - 1/r_1\right)}\left(1/r - 1/r_1\right).$$

Пусть $r_1 = R(t)$ – изменяющийся со временем радиус ледяного шара, температура которого $T_1 = T_0$. При $r_2 \to \infty$ температура воды равна исходной температуре воды в бассейне: $T_2 = T_в$. Тогда распределение температуры принимает вид:

$$T(r) = T_в - \left(T_в - T_0\right) R / r .$$

Приток теплоты к шарику за время dt равен:

$$\delta Q = j_Q S = j_Q \cdot 4\pi R^2 \mathrm{d}t ,$$

где плотность потока теплоты j_Q пропорциональна градиенту температуры вблизи поверхности шарика:

$$j_Q = -\lambda \left.\frac{\partial T}{\partial r}\right|_{r=R} = -\lambda \frac{1}{R}(T_{\text{в}} - T_0)\,.$$

Таким образом, для количества теплоты получаем:

$$\delta Q = -4\pi\lambda R(T_{\text{в}} - T_0)\mathrm{d}t\,. \qquad (12.19)$$

Эта теплота идет на плавление поверхностного слоя льда толщиной dR и объемом $4\pi R^2\mathrm{d}R$:

$$\delta Q = \rho\overline{L}\cdot 4\pi R^2\mathrm{d}R\,.$$

Приравнивая полученное для δQ выражение и (12.19), получаем уравнение:

$$\mathrm{d}t = -\frac{\rho\overline{L}}{\lambda(T_{\text{в}} - T_0)}R\mathrm{d}R\,,$$

в результате интегрирования которого:

$$\int_{R_0}^{\Delta t}\mathrm{d}t = -\int_{R_0}^{0}\frac{\rho\overline{L}}{\lambda(T_{\text{в}} - T_0)}R\mathrm{d}R\,,$$

находим время, за которое ледяной шарик растает:

$$\Delta t = \frac{\rho\overline{L}}{2\lambda(T - T_0)}R_0^2 = \frac{10^6/1090\cdot 332{,}4\cdot 10^3}{2\cdot 584\cdot 10^{-3}\cdot 20}(5\cdot 10^{-2})^2\,\text{с} \approx 9\,\text{час}\,.$$

Замечание. Рассмотренный процесс, строго говоря, не является стационарным, так как распределение температуры $T(r)$ изменяется со временем при уменьшении радиуса ледяного шарика.

Ответ: $\Delta t = \dfrac{\rho\overline{L}}{2\lambda(T_{в} - T_0)}R_0^2 \approx 9\,\text{час}$.

Задача 12.2.6. Пространство между двумя концентрическими металлическими сферами, имеющими радиусы r_1 и $r_2 > r_1$, заполнено однородным веществом с коэффициентом теплопроводности λ. Система помещена в термостат с температурой T_0. Коэффициент теплоотдачи внешней сферы равен α. Определить температуру T_2 внешней сферы, если температура внутренней сферы T_1 = const.

Решение

Стационарный поток тепла через сферическую поверхность радиуса r равен:

$$J_Q = -\lambda \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}r} \cdot 4\pi r^2 = \mathrm{const}\,.$$

Поток тепла проходит в окружающую среду и согласно уравнению Ньютона – Рихмана (12.4) составляет:

$$J_Q = \alpha\left(T_2 - T_0\right) \cdot 4\pi r_2^2\,.$$

Объединяя записанные уравнения, получаем:

$$-\lambda \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}r} \cdot 4\pi r^2 = \alpha\left(T_2 - T_0\right) \cdot 4\pi r_2^2\,. \qquad (12.20)$$

Разделяя переменные в (12.20) и интегрируя в пределах от T_1 до T_2 и от r_1 до r_2, получаем:

$$\alpha(T_2 - T_0) r_2^2 \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right) = \lambda(T_1 - T_2)\,,$$

откуда определяем температуру внешней стенки T_2:

$$T_2 = \frac{\lambda r_1 T_1 + \alpha r_2 (r_2 - r_1) T_0}{\lambda r_1 + \alpha r_2 (r_2 - r_1)}\,.$$

Ответ: $T_2 = \dfrac{\lambda r_1 T_1 + \alpha r_2 (r_2 - r_1) T_0}{\lambda r_1 + \alpha r_2 (r_2 - r_1)}$.

Задача 12.2.7. Плоская стена туннельной печи для обжига глиняного кирпича состоит из трех слоев кирпича (рис. 12.5): 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 $T_{\text{in}} = 1000$ºС, снаружи – $T_{\text{ex}} = 30$ºС. Коэффициент теплоотдачи внутренней

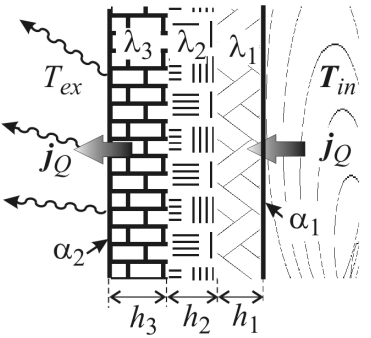


Рис. 12.5. Плоская стенка туннельной печи

поверхности печи $\alpha_1 = 15$ Вт/(м^2·К), наружной поверхности $\alpha_2 = 8$ Вт/(м^2·К). Определить потери тепла с одного квадратного метра поверхности стены печи и температуры на поверхностях раздела слоев.

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 – Рихмана* (12.4):

$$j_Q = \alpha \Delta T ,$$

в котором *коэффициент теплоотдачи* α, определяемый чаще всего экспериментально, учитывает все указанные выше факторы, $\Delta T = T_{\text{ст}} - T_{\text{г}}$ – разность температур между поверхностью стенки $T_{\text{ст}}$ и движущимся газом $T_{\text{г}}$.

Поскольку процесс передачи тепла является стационарным, то количество теплоты, поглощенное внутренней стенкой за счет конвективного теплообмена, равно теплоте, передаваемой многослойной стенкой путем теплопроводности, и, в то же время, равно теплоте, передаваемой наружной поверхностью печи окружающей среде путем конвективного теплообмена:

$$j_Q = \alpha_1 \left(T_{\text{in}} - T_1\right) = \frac{\Delta Q}{R_T} = \alpha_2 \left(T_2 - T_{\text{ex}}\right) , \qquad (12.21)$$

где T_1 – температура внутренней поверхности печи, T_2 – температура наружной поверхности печи, $\Delta T = T_1 - T_2$, $R_{\text{Т}}$ – тепловое сопротивление единицы поверхности многослойной стенки (по аналогии с законом Ома, см. **задачу 12.2.1**). Так как тепловые сопротивления h_i / λ_i отдельных слоев соединены последовательно, суммарное сопротивление многослойной стенки составляет:

$$R_T = \sum_{i=1}^{3} \frac{h_i}{\lambda_i} = \frac{0,23}{1,1} + \frac{0,23}{0,28} + \frac{0,25}{0,56} \approx 1,48 \text{ м}^2 \cdot \text{К/Вт}.$$

Из (12.21) получаем 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 эту систему, находим:

$$T_1 = \frac{\alpha_1 T_{\text{in}}(\alpha_2 R_T + 1)/\alpha_2 + T_{\text{ex}}}{1 + R_T\alpha_1 + \alpha_1/\alpha_2} \approx 1230 \text{ K} \approx 960\,^\circ\text{C},$$

$$T_2 = (T_{\text{in}} - T_1)\alpha_1/\alpha_2 + T_{\text{ex}} =$$

$$= \frac{(1 + R_T\alpha_1)(T_{\text{ex}} + T_{\text{in}}\alpha_1/\alpha_2) - T_{\text{in}}\alpha_1^2 R_T/\alpha_2}{1 + R_T\alpha_1 + \alpha_1/\alpha_2} \approx 375 \text{ K} = 102\,^\circ\text{C},$$

$$j_Q = \frac{(T_2 - T_1)}{R_T} \approx 580 \text{ Вт/м}^2.$$

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: $j_Q = \dfrac{(T_2 - T_1)}{R_T} \approx 580$ Вт/м^2, $T_3 = T_1 - j_Q h_1/\lambda_1 \approx 840\,^\circ\text{C}$,

$T_4 = T_2 + j_Q h_3/\lambda_3 \approx 360\,^\circ\text{C}$.

Задача 12.2.8. Между стенками дьюаровского сосуда находится разреженный воздух при низком давлении p. Расстояние между стенками сосуда много меньше его радиуса и превышает среднюю длину свободного пробега молекул. Площадь стенок сосуда S. В сосуд наливают жидкий азот, имеющий температуру T_1. Температура окружающего воздуха T_2. Молярная изохорическая теплоемкость воздуха C_V. Определить количество теплоты, подводимой

к внутренней стенке сосуда за 1 с. Температуры внутренней и внешней стенок сосуда считать постоянными.

Решение

При низких давлениях, когда длина свободного пробега сравнима с размерами сосуда и соударения между молекулами отсутствуют, количество тепла, подводимого к холодной стенке, не может быть найдено по закону Фурье. Для определения количества теплоты надо определить изменение кинетической энергии всех молекул, ударившихся за 1 с о холодную стенку. Будем считать, что молекулы, соударяясь со стенкой, приобретают ее температуру.

Частота ударов молекул о поверхность единичной площади

$$\nu = \frac{1}{4} n \langle v \rangle = \frac{1}{4} n \sqrt{\frac{8 k_{\text{B}} T}{\pi m}} .$$

Энергия, приходящаяся на одну "горячую" молекулу $\varepsilon_2 = C_V T_2 / N_{\text{A}}$, на "холодную" — $\varepsilon_1 = C_V T_1 / N_{\text{A}}$. Пусть концентрация молекул, имеющих температуру T_1, равна n_1, а молекул, имеющих температуру T_2, – n_2. Тогда плотность потока тепла составляет:

$$j_Q = \nu_2 \varepsilon_2 - \nu_1 \varepsilon_1 = \frac{C_V}{N_{\text{A}}} \sqrt{\frac{k_{\text{B}}}{2\pi m}} \left(n_2 T_2^{3/2} - n_1 T_1^{3/2} \right).$$

В стационарном случае частота ударов молекул о горячую и холодную стенки одинакова:

$$\nu_2 = \frac{1}{4} n_2 \sqrt{\frac{k_{\text{B}} T_2}{\pi m}} = \frac{1}{4} n_1 \sqrt{\frac{8 k_{\text{B}} T_1}{\pi m}} = \nu_1 ,$$

откуда $n_2 / n_1 = \sqrt{T_1 / T_2}$.

Полная концентрация молекул газа $n_0 = n_2 + n_1$,откуда:

$$n_1 = \frac{\sqrt{T_2}}{\sqrt{T_1} + \sqrt{T_2}} n_0 , \quad n_2 = \frac{\sqrt{T_1}}{\sqrt{T_1} + \sqrt{T_2}} n_0 .$$

С учетом этого плотность потока тепла равна:

$$j_Q = \frac{C_V}{N_{\text{A}}} \sqrt{\frac{k_{\text{B}}}{2\pi m}} n_0 \sqrt{T_1 T_2} \left(\sqrt{T_2} - \sqrt{T_1} \right).$$

Поскольку давление в газе $p = n_1 k_B T_1 + n_2 k_B T_2$, плотность потока тепла можно записать через заданное в условии задачи давление:

$$j_Q = \frac{C_V}{R}\sqrt{\frac{R}{2\pi\mu}} \cdot p \cdot \left(\sqrt{T_2} - \sqrt{T_1}\right).$$

Таким образом, поток тепла на холодную стенку равен:

$$J_Q = \frac{C_V}{\sqrt{2\pi\mu R}} \cdot \left(\sqrt{T_2} - \sqrt{T_1}\right) pS.$$

Ответ: $J_Q = \dfrac{C_V}{\sqrt{2\pi\mu R}} \cdot \left(\sqrt{T_2} - \sqrt{T_1}\right) pS$.

12.3. Задачи для самостоятельного решения

Задача 12.3.1. Реактор сферической формы имеет наружный радиус r_1 = 0,56 м и внутренний r_2 = 0,5 м (рис. 12.6). Коэффициент теплопроводности стенки λ = = 1,2 Вт/(м·К). Температура снаружи реактора T_1 = 348 К, внутри T_2 = 503 К. Определить стационарное распределение температуры вдоль радиуса реактора $T(r)$, его термическое сопротивление R_T, и удельную тепловую нагрузку j_Q (плотность потока тепла, т.е. поток тепла через единицу площади поверхности), приходящуюся на внутреннюю и наружную поверхности реактора.

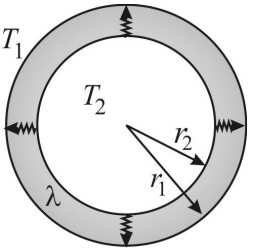


Рис. 12.6. Схематическое представление реактора сферический формы.

Ответ: $T(r) = T_1 + \dfrac{T_2 - T_1}{1/r_2 - 1/r_1}\left(\dfrac{1}{r} - \dfrac{1}{r_1}\right)$; $J_Q = \dfrac{4\pi\lambda(T_2 - T)_1}{1/r_2 - 1/r_1}$;

$$R_T = \frac{1}{4\pi\lambda}\left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1}\right) \approx 0{,}018 \text{ К/Вт};$$

тепловая нагрузка на внутреннюю стенку

$$j_Q = \frac{J_Q}{4\pi r_2^2} = \frac{\lambda(T_2 - T)_1}{r_2(1 - r_2/r_1)} \approx 3250 \text{ Вт/м}^2;$$

тепловая нагрузка на внешнюю стенку

$$j_Q = \frac{J_Q}{4\pi r_1^2} = \frac{\lambda(T_2 - T)_1}{r_1(r_1/r_2 - 1)} \approx 2730 \text{ Вт/м}^2.$$

Задача 12.3.2. Стационарная теплопроводность осуществляется перпендикулярно однородной плоской стенке, имеющей площадь Σ, толщину $h << \sqrt{\Sigma}$ и коэффициент теплопроводности λ (рис. 12.7). Температуры стенок поддерживаются равными T_1 и T_2, причем $T_1 > T_2$. Определить тепловую проводимость плоской стенки, термическое сопротивление единицы поверхности стенки и полный поток тепла.

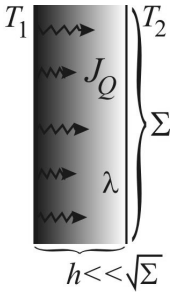


Рис. 12.7. Плоская стенка толщины *h*.

Ответ: плотность потока тепла $j_Q = (\lambda/h)(T_1 - T_2)$, тепловая проводимость единицы поверхности стенки равна λ/h, термическое сопротивление единицы поверхности стенки $R_T = h/\lambda$; полный поток тепла $J_Q = j_Q\Sigma = (\lambda/h)(T_1 - T_2)\Sigma$.

Задача 12.3.3. Показать справедливость применения формул для расчета омического сопротивления последовательно соединенных проводников для определения теплового сопротивления, если задана: 1) многослойная плоская стенка (наподобие стены жилого дома: внутренняя штукатурка, кирпичная стена, внешняя облицовка); 2) многослойная цилиндрическая стенка (например, металлическая труба, покрытая несколькими слоями тепловой изоляции). Разность температур между внешней и внутренней поверхностями ΔT. Коэффициенты теплопроводности λ_i, толщины плоских слоев h_i и радиусы цилиндрических слоев r_i считать известными. Определить плотность потока тепла.

Ответ: $R_T = \sum_i R_i = \sum_i h_i/\lambda_i$, $R_T = \sum_i \left[\frac{1}{2\pi\lambda_i}\ln\frac{r_{i+1}}{r_i}\right]$,

$$j_Q = \frac{\Delta T}{\sum_i h_i/\lambda_i}, \quad j_Q = \frac{\Delta T}{\sum_i \frac{1}{2\pi\lambda_i}\ln\frac{r_{i+1}}{r_i}}.$$

Глава 13
НЕСТАЦИОНАРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА

13.1. Теоретический материал

Нестационарными процессами переноса называются такие процессы, при которых термодинамические параметры состояния системы меняются со временем. Это процессы установления равновесного состояния в системе, выравнивания температуры, давления и концентрации во всем объеме вещества.

Когда процессы протекают достаточно медленно, так что в каждом малом, но содержащем макроскопическое число молекул, объеме вещества успевает устанавливаться равновесное состояние, характеризуемое температурой, давлением, концентрацией и максвелловским распределением молекул газа по скоростям, можно говорить о ***нестационарных квазиравновесных процессах переноса***.

Время релаксации τ — время, в течение которого начальное отклонение физической величины (давления p, температуры T, концентраций n_i) от равновесного распределения уменьшается в e раз.

Время релаксации в одной и той же термодинамической системе для разных параметров различно. Чем больше система, тем больше время релаксации.

Уравнение нестационарной теплопроводности (температуропроводности):

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\bar{c}_V \rho} = \lambda_{\mathrm{T}} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}. \qquad (13.1)$$

где $\bar{c}_V$ — удельная теплоемкость газа в изохорическом процессе, ρ — плотность, λ — коэффициент теплопроводности.

Коэффициент

$$\lambda_T = \frac{\lambda}{\bar{c}_V \rho} \qquad (13.2)$$

в уравнении (13.1) называется ***коэффициентом температуропроводности***. Он характеризует теплоинерционные свойства вещества.

Для газов $$\lambda_T = D = \frac{1}{3}\langle v \rangle \ell \,. \qquad (13.3)$$

Уравнение нестационарной самодиффузии молекул газа, концентрация которых n неравномерно распределена вдоль оси OX:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\frac{\partial^2 n}{\partial x^2}\,, \qquad (13.4)$$

где коэффициент

$$D = \frac{1}{3}\langle v \rangle \ell \qquad (13.5)$$

- коэффициент диффузии.

13.2. Задачи с решениями

Задача 13.2.1. Фагоцит[1]) радиусом $R = 4$ мкм попадает в раствор незаряженных частиц, коэффициент диффузии которых через мембрану фагоцита равен $D = 4\cdot10^{-10}$ см^2/с. Рассматривая фагоцит как шар с тонкой мембраной (рис. 13.1), определить, за какое время внутри фагоцита установится концентрация вещества, равная половине равновесной концентрации в растворе. Толщина мембраны $h = 10$ нм.

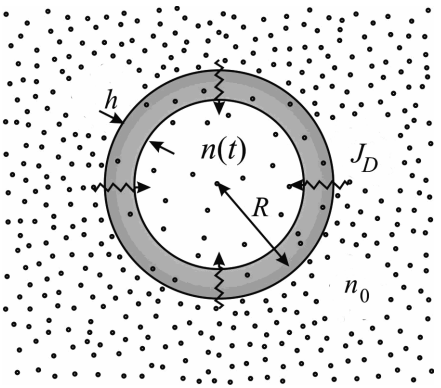


Рис. 13.1. Шарообразный фагоцит радиусом R с тонкой мембраной (затемнена) в растворе незаряженных частиц, диффундирующих через мембрану в тело фагоцита.

Решение

Благодаря наличию градиента концентрации частиц через мембрану образуется диффузионный поток частиц $J_D = \mathrm{d}N/\mathrm{d}t$ внутрь клетки. Полагая градиент концентрации частиц на мембране фагоцита в момент времени t равным

[1]) Фагоциты (phágos – пожиратель) – крупные клетки крови, способные поглощать и перерабатывать чужеродные вещества, растворенные в крови.

$$\operatorname{grad} n(t) \approx \frac{n(t) - n_0}{h},$$

согласно уравнению диффузии для потока частиц получаем:

$$\frac{\mathrm{d}N(t)}{\mathrm{d}t} = -D\frac{n(t) - n_0}{h}S.$$

Учитывая, что площадь, через которую идет поток, равна $S = 4\pi R^2$, а число частиц в объеме фагоцита

$$N(t) = n(t) \cdot \frac{4}{3}\pi R^3,$$

находим:

$$\frac{Rh}{3D}\frac{\mathrm{d}n(t)}{\mathrm{d}t} = -\left(n(t) - n_0\right).$$

Производя замену переменной $\xi(t) = n(t) - n_0$ и разделяя переменные, получаем уравнение:

$$\frac{\mathrm{d}\zeta}{\zeta} = -\frac{3D}{Rh}\mathrm{d}t,$$

решая которое, находим:

$$\ln\frac{\xi(t)}{\xi(0)} = -\frac{t}{\tau}, \qquad (13.6)$$

где $\tau = \dfrac{Rh}{3D}$.

Из (13.6) определяем зависимость концентрации частиц в объеме фагоцита от времени:

$$n(t) = n_0\left(1 - e^{-t/\tau}\right), \qquad (13.7)$$

которая представлена на рис. 13.2.

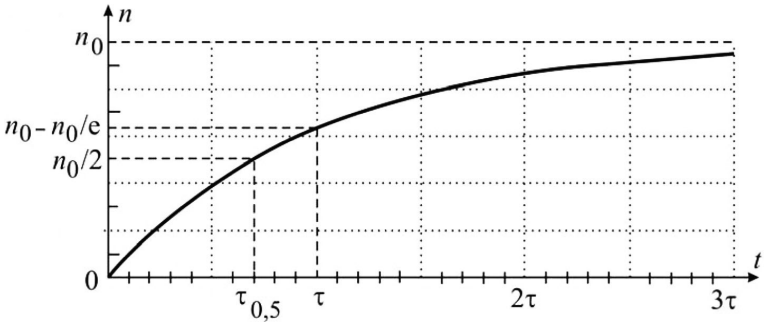


Рис. 13.2. Зависимость концентрации n частиц в объеме фагоцита от времени. Концентрация частиц в растворе n_0.

Время $\tau = Rh/(3D)$ называется *временем релаксации.* Это время, через которое отклонение концентрации частиц $n(\tau)$ в фагоците от их концентрации в растворе n_0 становится в e раз меньше, чем n_0:

$$\left|n(\tau) - n_0\right| = \frac{n_0}{e}.$$

Полагая $n(t) = n_0/2$, из формулы (13.7) находим искомое время $\tau_{0,5}$, через которое внутри фагоцита установится концентрация вещества, равная половине равновесной концентрации в растворе:

$$\tau_{0,5} = \tau \ln 2 = \frac{Rh \ln 2}{3D} \approx \frac{4 \cdot 10^{-6} \cdot 10 \cdot 10^{-9} \cdot 0,693}{3 \cdot 4 \cdot 10^{-14}} \approx 0,23\,\text{с}.$$

***Ответ*:** $\tau_{0,5} = Rh \ln 2/(3D) \approx 0,23\,\text{с}$.

Задача 13.2.2. Два сосуда объемами V_1 и V_2, заполненные одинаковым газом, соединены между собой цилиндрическим капилляром с площадью поперечного сечения S и длиной l, на котором имеется кран (рис. 13.3). Концентрация газа в первом сосуде n_{01}, а во втором – $n_{02} < n_{01}$. После открытия крана через капилляр начинается диффузия газа из одного сосуда в другой. Процесс происходит при постоянной температуре, коэффициент диффузии газа при заданных условиях равен D. Как будет меняться со временем разность концентраций Δn молекул в сосудах?

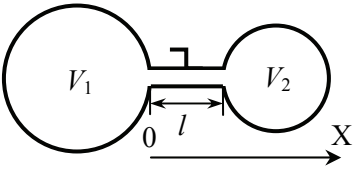


Рис. 13.3. Два сосуда, соединенные капилляром.

Решение

После открытия крана начинается диффузия газа через капилляр, причем плотность потока молекул описывается законом Фика:

$$j_N = -D\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x} \approx -D \cdot \frac{\Delta n}{l}$$

(здесь градиент концентрации $\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x} \approx \frac{\Delta n}{l}$, $\Delta n = n_2 - n_1$, n_1 и n_2 – концентрации газа в первом и втором сосудах, соответственно, в некоторый момент времени t).

Изменение числа молекул $\mathrm{d}N_2$ внутри объема V_2 за время $\mathrm{d}t$ равно взятому с обратным знаком изменению числа молекул $\mathrm{d}N_1$ внутри объема V_1 за то же время:

$$\mathrm{d}N \equiv \mathrm{d}N_2 = j_N S\mathrm{d}t = -D \cdot \frac{\Delta n}{l} \cdot S\mathrm{d}t = -\,\mathrm{d}N_1 .$$

При этом изменения концентраций молекул в сосудах 1 и 2 составляют:

$$\mathrm{d}n_2 = \frac{\mathrm{d}N}{V_2}; \quad \mathrm{d}n_1 = -\frac{\mathrm{d}N}{V_1} .$$

Концентрации молекул n'_1 и n'_2 в сосудах через время $\mathrm{d}t$ станут равны:

$$n'_2 = n_2 + \mathrm{d}n_2 = n_2 + \frac{\mathrm{d}N}{V_2}; \quad n'_1 = n_1 + \mathrm{d}n_1 = n_1 - \frac{\mathrm{d}N}{V_1},$$

а разность концентраций $\Delta n'$ составит:

$$\Delta n' = n'_1 - n'_2 = \Delta n - D\frac{\Delta n}{l}\left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2}\right) \cdot S\mathrm{d}t ,$$

что можно переписать в виде:

$$\mathrm{d}(\Delta n) \equiv \Delta n' - \Delta n = -D\Delta n\left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2}\right) \cdot \frac{S}{l}\mathrm{d}t . \qquad (13.8)$$

Введем обозначение $V_0 = \dfrac{V_1 V_2}{V_1 + V_2}$ ("приведенный объем") и перепишем уравнение (13.18), разделив в нем переменные:

$$\frac{\mathrm{d}(\Delta n)}{\Delta n} = -D\frac{S}{V_0 l}\mathrm{d}t . \qquad (13.9)$$

Проинтегрировав уравнение (13.9) с учетом начальных условий (при $t = 0$ $\Delta n = \Delta n_0 = n_{01} - n_{02}$):

$$\int_{\Delta n_0}^{\Delta n} \frac{\mathrm{d}(\Delta n)}{\Delta n} = -D\frac{S}{V_0 l}\int_0^t \mathrm{d}t ; \rightarrow \ln\frac{\Delta n}{\Delta n_0} = -D\frac{S}{V_0 l}t ,$$

находим зависимость разности концентраций молекул в сосудах от времени:

$$\Delta n = \Delta n_0 e^{-\frac{DS}{V_0 l}t} = \Delta n_0 e^{-t/\tau} , \qquad (13.10)$$

где $\tau = \dfrac{V_0 l}{DS}$ – *время релаксации* процесса, т.е. время, в течение которого начальная разность концентраций $\Delta n_0 = n_{01} - n_{02}$ уменьшается в *e* раз.

Со временем концентрации молекул газа в сосудах станут одинаковыми, т.к. $\Delta n \to 0$ при $t \to \infty$.

Ответ: $\Delta n = (n_{01} - n_{02})\, e^{-\frac{DS}{V_0 l}t}$, где $V_0 = \dfrac{V_1 V_2}{V_1 + V_2}$.

Задача 13.2.3. Объемы сосудов, описанных в **задаче 13.2.2**, равны $V_1 = 2V$ и $V_2 = V$. Концентрация газа в первом сосуде на Δn_0 больше, чем во втором. После открытия крана через капилляр при постоянной температуре начинается диффузия газа из одного сосуда в другой. Коэффициент диффузии равен *D*. Через какое время τ разность концентраций молекул в сосудах уменьшится в 2 раза?

Решение

При решении **задачи 13.2.2** была найдена зависимость разности концентраций молекул в сосудах от времени (13.10):

$$\Delta n = \Delta n_0 e^{-\frac{DS}{V_0 l}t} = \Delta n_0 e^{-t/\tau},$$

где $\tau = \dfrac{V_0 l}{DS}$ – время релаксации процесса.

В соответствии с условием задачи

$$V_0 = \frac{V_1 V_2}{V_1 + V_2} = \frac{2}{3} V .$$

Подставляя $\Delta n = \dfrac{1}{2}\Delta n_0$, получаем:

$$\frac{1}{2}\Delta n_0 = \Delta n_0 \exp\left(-\frac{DS}{(2/3)Vl}\tau\right),$$

откуда определяем искомое время $\tau = \dfrac{2Vl\ln 2}{3DS}$.

Ответ: $\tau = \dfrac{2Vl\ln 2}{3DS}$.

Задача 13.2.4. Два сосуда одинакового объема V соединены длинной трубкой с краном (рис. 13.4). 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 релаксации.

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 квазиравновесным.

Поток молекул газа a из первого сосуда во второй описывается уравнением диффузии:

$$J_a = -D \cdot \operatorname{grad} n_a \cdot \Sigma . \qquad (13.11)$$

Поток J_a равен взятой с обратным знаком скорости измене-

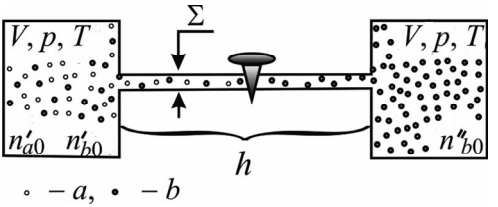


Рис. 13.4. Два сосуда одинакового объема, соединенных трубкой. Один сосуд заполнен разными газами a и b, второй – только газом b.

ния числа молекул dN'_a / dt в первом сосуде:

$$J_a = -\frac{\partial N'_a}{\partial t} = -V\frac{\partial n'_a}{\partial t} . \qquad (13.12)$$

Будем обозначать концентрации газов во втором сосуде двумя штрихами. Градиент концентрации молекул a в первом приближении можно считать постоянным и равным

$$\operatorname{grad} n_a = \frac{n''_a - n'_a}{h} = \frac{\left[n'_{a0} - n'_a\right] - n'_a}{h} = \frac{2}{h}\left(\frac{1}{2}n'_{a0} - n'_a\right). \qquad (13.13)$$

С учетом (13.12) и (13.13) уравнение (13.11) принимает вид:

$$\frac{\partial n'_a}{\partial t} = -\frac{2D\Sigma}{Vh}\left(n'_a - \frac{1}{2}n'_{a0}\right). \qquad (13.14)$$

Решая уравнение (13.14), вводя переменную $\xi = n'_a - n'_{a0}/2$, получаем:

$$\ln\frac{\xi(t)}{\xi(0)} = -\frac{t}{\tau},$$

где

$$\tau = \frac{Vh}{2D\Sigma}. \qquad (13.15)$$

Выражая $\xi(t)$, находим:

$$\xi(t) = \xi(0)e^{-t/\tau},$$

откуда концентрация газа в первом сосуде равна:

$$n'_a(t) = \frac{1}{2}n'_{a0}\left[1 + e^{-t/\tau}\right].$$

Полученная зависимость концентрации газа *a* от времени в первом сосуде представлена на рис. 13.5.

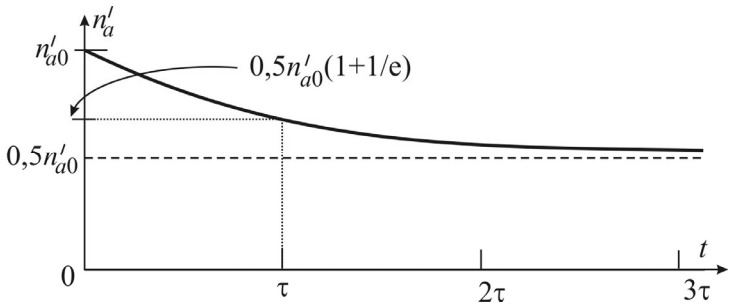


Рис. 13.5. Зависимость от времени концентрации газа *a* в первом сосуде.

Переменная $\xi(t) = n'_a - n'_{a0}/2$ характеризует отклонение концентрации газа *a* от равновесного состояния, при котором концентрация молекул *a* устанавливается равной $n'_{a0}/2$ одинаковой в обоих сосудах.

Таким образом, $\tau = Vh/(2D\Sigma)$ — *время релаксации* для данного процесса диффузии. Поскольку коэффициент диффузии в газах прямо пропорционален средней скорости теплового движения мо-

лекул и средней длине их 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: $n'_a = \frac{1}{2} n'_{a0}\left[1 + e^{-t/\tau}\right]$, $\tau = \frac{Vh}{2D\Sigma}$.

Задача 13.2.5. Безграничное пространство заполнено однородным веществом, имеющим плотность ρ, удельную теплоемкость $\bar{c}_V$ и коэффициент теплопроводности λ (рис. 13.6). В направлении оси OX температура вещества уменьшается, благодаря чему возникает поток теплоты в этом направлении. Получить уравнение, определяющее скорость изменения температуры в точке среды с координатой x.

Решение

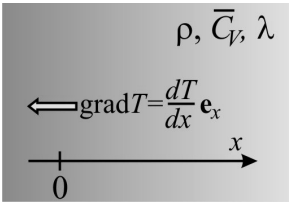


Рис. 13.6. К выводу уравнения, определяющего скорость изменения температуры в точке среды с координатой x.

Рассмотрим небольшой объем вблизи точки с координатой x в виде цилиндра, имеющего длину Δ и площадь сечения Σ. В выделенный объем входит поток теплоты

$$J_+ = \frac{\delta Q_+}{\mathrm{d}t} = -\Sigma \cdot \lambda \left.\frac{\partial T}{\partial x}\right|_{x-\Delta/2}$$

и выходит поток

$$J_- = \frac{\delta Q_-}{\mathrm{d}t} = -\Sigma \cdot \lambda \left.\frac{\partial T}{\partial x}\right|_{x+\Delta/2}.$$

За время dt выделенный объем вещества получает количество теплоты

$$\delta Q_+ - \delta Q_- = (J_+ - J_-)\mathrm{d}t = \Sigma\lambda\left(\left.\frac{\partial T}{\partial x}\right|_{x+\frac{\Delta}{2}} - \left.\frac{\partial T}{\partial x}\right|_{x-\frac{\Delta}{2}}\right)\mathrm{d}t = \Sigma\lambda\left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}\Delta\right)\mathrm{d}t,$$

которое идет на нагревание вещества.

В соответствии с определением удельной теплоемкости $\bar{c}_V = \frac{\delta Q}{m\mathrm{d}T}$ изменение температуры dT за это время dt составляет:

$$\mathrm{d}T = \frac{\delta Q_+ - \delta Q_-}{\bar{c}_V \rho(\Sigma\Delta)} = \frac{\Sigma\lambda\left(\partial^2 T / \partial x^2\right)\Delta \mathrm{d}t}{\bar{c}_V \rho(\Sigma\Delta)} = \frac{\lambda}{\bar{c}_V \rho} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}\,\mathrm{d}t\,.$$

Отсюда для скорости изменения температуры получаем уравнение *нестационарной теплопроводности*:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\bar{c}_V \rho} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \lambda_T \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}\,. \qquad (13.16)$$

Коэффициент

$$\lambda_T = \frac{\lambda}{\bar{c}_V \rho} \qquad (13.17)$$

в уравнении (13.16) называется *коэффициентом температуропроводности*.

Для решения полученного уравнения нестационарной теплопроводности необходимо знать начальные и граничные условия. В общем случае решение имеет довольно громоздкий вид.

Ответ: $\dfrac{\partial T}{\partial t} = \dfrac{\lambda}{\bar{c}_V \rho} \cdot \dfrac{\partial^2 T}{\partial x^2}$.

Задача 13.2.6. Температура на плоской поверхности $x = 0$ однородного вещества, занимающего полупространство $x \geq 0$ (рис. 13.7), изменяется 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 λ_T = const.

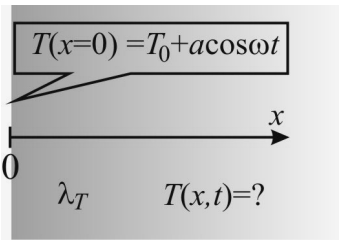


Рис. 13.7. Однородное вещество, занимающее полупространство $x \geq 0$. На плоской поверхности $x = 0$ температура изменяется по закону $T(0) = T_0 + a\cos\omega t$.

Решение

Будем считать, что изменения температуры начались достаточно давно и влиянием начальных условий можно пренебречь, как в задаче об *установившихся* вынужденных колебаниях.

Решение уравнения температуропроводности

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_T \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \qquad (13.18)$$

(с учетом возможного затухания) удобно искать в комплексной форме:

$$\tilde{T} = Ae^{\alpha x + \beta t} + B\,, \quad (13.19)$$

где α и β – комплексные числа, а $T = \mathrm{Re}\tilde{T}$.

Граничное условие при $x = 0$ теперь запишется в виде:

$$T_0 + ae^{i\omega t} = Ae^{\beta t} + B\,, \quad (13.20)$$

откуда находим константы A и B, а также величину β:

$$B = T_0, \quad A = a, \beta = i\omega. \quad (13.21)$$

Подставляя (13.19) в (13.18) с учетом (13.21), получаем:

$$\alpha^2 = \beta / \lambda_T\,. \quad (13.22)$$

Из соотношения (13.19) следует, что

$$\alpha = \pm\sqrt{\beta/\lambda_T} = \pm\sqrt{\omega/\lambda_T}\cdot\sqrt{i} = \\ = \pm\sqrt{\omega/\lambda_T}\cdot\frac{1+i}{\sqrt{2}}.$$

Поскольку с ростом координаты x температура не может возрастать, иначе возник бы противоток теплоты, то физическим условиям задачи соответствует лишь

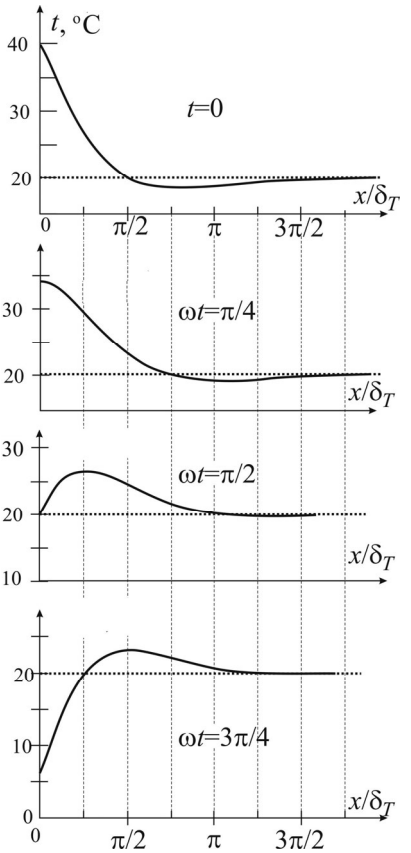


Рис. 13.8. Зависимости температуры вдоль оси x от x/δ_T для разных промежутков времени, отличающихся на $\Delta t = \pi/(4\omega)$. $T_0 = a = 20\,°\mathrm{C}$.

$$\alpha = -\sqrt{\frac{\omega}{2\lambda_T}}\cdot(1+i)\,.$$

Окончательное распределение температуры принимает вид:

$$T(x,t) = \mathrm{Re}\tilde{T} = T_0 + a\mathrm{Re}\exp\left(-\sqrt{\frac{\omega}{2\lambda_T}}(1+i)x + i\omega t\right) =$$

$$= T_0 + \underbrace{ae^{-x\sqrt{\omega/(2\lambda_T)}}}_{\text{амплитуда}} \cos\left(\omega t - \underbrace{x\sqrt{\omega/(2\lambda_T)}}_{\text{доп. разность фаз}}\right). \qquad (13.23)$$

На рис. 13.8 представлены зависимости температуры вдоль оси x от x/δ_T для разных промежутков времени, отличающихся на $\Delta t = \pi/(4\omega)$. При расчетах полагалось $T_0 = a = 20\ ^{\circ}\text{C}$.

Распределение (13.23) имеет две характерные особенности:

1) амплитуда возмущения температуры убывает с ростом расстояния от поверхности раздела по экспоненте;

2) фаза колебаний с ростом x 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.

Ответ: $T(x,t) = T_0 + ae^{-x\sqrt{\omega/(2\lambda_T)}} \cos\left(\omega t - x\sqrt{\omega/(2\lambda_T)}\right)$.

Задача 13.2.7. Два куска металла, теплоемкости которых C_1 и C_2, соединены стержнем длины l с площадью поперечного сечения S и достаточно малым коэффициентом теплопроводности λ. Вся система теплоизолирована. В начальный момент разность температур кусков металла равна ΔT_0. Как будет меняться эта разность температур с течением времени? Через какое время τ разность температур уменьшится в 3 раза? Теплоемкостью стержня пренебречь.

Решение

Пусть $T_2 > T_1$. Будем считать, что градиент температуры вдоль стержня постоянен и равен:

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x} \approx \frac{T_1 - T_2}{l}.$$

Теплота $\delta Q = -C_2 \mathrm{d}T_2$ ($\mathrm{d}T_2 < 0$), передаваемая стержню вторым телом, равна теплоте, переносимой вдоль стержня за время $\mathrm{d}t$:

$$\delta Q = -\lambda \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x} S\mathrm{d}t \approx -\lambda \frac{T_1 - T_2}{l} S\mathrm{d}t = -C_2 \mathrm{d}T_2 , \qquad (13.24)$$

и равна теплоте $\delta Q = C_1 \mathrm{d}T_1$, получаемой первым телом:

$$\lambda \frac{T_2 - T_1}{l} S\mathrm{d}t = C_1 \mathrm{d}T_1 . \qquad (13.25)$$

Складывая почленно уравнения (13.24) и (13.25), получаем:

$$\lambda \left(\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \right) \frac{T_2 - T_1}{l} S\mathrm{d}t = -\mathrm{d}(T_2 - T_1) ,$$

где $\Delta T = T_2 - T_1$ — разность температур между телами в момент времени t.

Разделяя переменные и интегрируя полученное уравнение с учетом начальных условий, получаем:

$$\ln \frac{\Delta T}{\Delta T_0} = -\frac{\lambda S}{l} \left(\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \right) t ,$$

откуда

$$\Delta T = \Delta T_0 \exp \left[-\frac{\lambda S}{l} \left(\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \right) t \right] . \qquad (13.26)$$

Подставляя $\Delta T = \frac{1}{3} \Delta T_0$ в (13.26), определяем время τ, через которое разность температур уменьшится в 3раза:

$$\tau = \frac{C_1 C_2 l \ln 3}{(C_1 + C_2) \lambda S} .$$

Ответ: $\Delta T = \Delta T_0 \exp \left[-\frac{\lambda S}{l} \left(\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \right) t \right]$; $\tau = \frac{C_1 C_2 l \ln 3}{(C_1 + C_2) \lambda S}$.

Задача 13.2.8. Какую массу воды m, имеющей температуру T_1, надо налить в закрытый тонкостенный металлический сосуд с общей поверхностью S, чтобы спустя время τ она остыла до температуры T_2? Температура окружающего воздуха T_0, коэффициент теплообмена на границе металл-воздух равен α, удельная теплоемкость воды c.

Решение

Теплота

$$\delta Q = -mc\mathrm{d}T ,$$

передаваемая жидкостью стенкам сосуда, равна теплоте

$$\delta Q = \alpha S(T - T_0)\,\mathrm{d}t\,,$$

отдаваемой стенкой в окружающую среду:

$$\alpha(T - T_0)\,S\mathrm{d}t = -mc\mathrm{d}T\,.$$

Разделяя переменные и интегрируя с учетом начальных условий (при $t = 0$, $T = T_1$), получаем:

$$\alpha\, S\int_0^t \mathrm{d}t = -mc\int_{T_1}^{T}\frac{\mathrm{d}T}{T - T_0}\,;\rightarrow\ \alpha\, St = -mc\ln\frac{T - T_0}{T_1 - T_0}\,,$$

откуда находим зависимость температуры воды от времени:

$$T = T_0 + (T_1 - T_0)\exp\left(-\frac{\alpha S}{mc}t\right). \qquad (13.27)$$

Поскольку через время τ температура воды стала T_2, из (13.27) следует, что масса воды равна:

$$m = \frac{\alpha S\tau}{c}\left(\ln\frac{T_1 - T_0}{T_2 - T_1}\right)^{-1}.$$

Ответ: $m = \dfrac{\alpha S\tau}{c}\left(\ln\dfrac{T_1 - T_0}{T_2 - T_1}\right)^{-1}$.

13.3. Задачи для самостоятельного решения

Задача 13.3.1. В условиях **задачи 13.2.2** объем меньшего сосуда равен V, он в 2 раза меньше объема второго сосуда. Определить коэффициент диффузии D, если за время τ разность концентраций молекул в сосудах уменьшилась в 3 раза.

Ответ: $D = \dfrac{2Vl\ln 3}{3\tau S}$.

Задача 13.3.2. Два теплоизолированных куска металла соединены между собой однородным, также теплоизолированным стержнем длины l с площадью поперечного сечения S и теплопроводностью λ. Теплоемкости тел C_1 и C_2 очень велики по сравнению с теплоемкостью стержня. Найти температуры тел T_2 и T_1 в любой момент времени t, если при $t = 0$ они были равны соответственно T_{10} и T_{20}.

Ответ: $T_1 = \dfrac{C_1 T_{10} + C_2 T_{20}}{C_1 + C_2} + \dfrac{C_2}{C_1 + C_2}(T_{10} - T_{20})e^{-t/\tau}$,

$$T_2 = \frac{C_1 T_{10} + C_2 T_{20}}{C_1 + C_2} - \frac{C_2}{C_1 + C_2}(T_{10} - T_{20})e^{-t/\tau},$$

где $\dfrac{1}{\tau} = \dfrac{\lambda S}{l}\left(\dfrac{1}{C_1} + \dfrac{1}{C_2}\right)$.

Глава 14

ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕПЛОЕМКОСТЬ

14.1. 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. Ранее рассматривался *статистический подход*. Далее будет рассмотрен *термодинамический* (*феноменологический*) подход, основанный на началах общей термодинамики, подход, при котором система рассматривается как сплошная среда и описывается экспериментально определяемыми параметрами.

Термодинамическое равновесие — состояние системы, не изменяющееся во времени и не сопровождающееся переносом через систему (или между отдельными частями (подсистемами) системы) энергии, вещества, импульса и т.п., то есть состояние, при котором отсутствуют любые градиенты и связанные с ними макроскопические потоки, и система не может совершать работу.

Важным свойством равновесных состояний является их независимость от пути, по которому система пришла в это состояние. В состоянии равновесия все макроскопические характеристики системы равны своим средним значениям с большой точностью.

Параметры (функции) состояния — это параметры системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия. Например, для жидкости и газа с фиксированным числом частиц к параметрам состояния относятся давление p, температура T, объем V. Для смеси газов или для жидкого раствора к числу параметров еще следует добавить концентрации отдельных компонентов.

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.

Внешние параметры — величины, характеризующие внешние тела и силовые поля, которые влияют на движение частиц рассматриваемой термодинамической системы.

Внутренние параметры — величины, определяющиеся совокупным движением и распределением в пространстве частиц системы (давление, энергия и др.). Все равновесные внутренние параметры являются функциями внешних параметров и температуры.

Уравнение состояния (термическое) для жидкостей и газов с фиксированным числом частиц — это уравнение, которое связывает давление p, объём V и температуру T физически однородной системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия: $f(p,V,T)=0$. Например, для идеального газа уравнение состояния имеет вид: $pV=\nu RT$.

Уравнение состояния в аналитическом виде не может быть получено из законов термодинамики. Оно находится или опытным путем, или выводится методами статистической физики.

Стационарное состояние — состояние системы, не изменяющееся во времени. При этом через систему может осуществляться перенос энергии или вещества.

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 и частицами 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.

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***. Равновесные процессы — абстрактная модель, однако реальные процессы можно считать равновесными, если они происходят достаточно медленно, так что в каждый момент

времени система находится в состоянии, близком к состоянию термодинамического равновесия.

Уравнение процесса — функциональная зависимость какого-либо параметра системы от другого параметра в ходе равновесного процесса. Например, $p = a + bV^2$, где a и b — константы.

Примерами *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***. В термодинамике ***термостатом*** называют большую термодинамическую систему, теплоёмкость которой столь велика, что отдаваемые ею или подводимые к ней количества теплоты при взаимодействии с исследуемым телом не изменяют её температуру.

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 — это энергия хаотического (теплового) движения молекул (атомов, ионов) системы и потенциальная энергия их взаимодействия.

Внутренняя энергия является *функцией состояния* системы. Она зависит лишь от параметров, определяющих *равновесное состояние* системы, и не зависит от процесса, которым система была приведена в это состояние. Изменение внутренней энергии ΔU при переходе системы из состояния с внутренней энергией U_1 в состояние с внутренней энергией U_2 равно разности этих энергий:

$$\Delta U_{12} = U_2 - U_1 .$$

Внутренняя энергия определена с точностью до произвольной постоянной, как и её потенциальная составляющая, в отличие от разности внутренних энергий ΔU.

Замечания

1) Во внешних полях внутреннее состояние системы может изменяться. Например, диэлектрик может поляризоваться во внеш-

нем электрическом поле, а парамагнетик — намагничиваться во внешнем магнитном поле. В этих случаях внутренняя энергия учитывает энергию, связанную с поляризацией и намагничиванием вещества соответственно.

2) Внутренняя энергия не связана с движением системы как единого целого, то есть она не включает в себя кинетическую энергию поступательного и вращательного движения системы.

Калорическое уравнение состояния — это уравнение, выражающее внутреннюю энергию системы как функцию её параметров.

В общем случае (без учета элнктрических и магнитных свойств) 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: $pV = \nu RT$), независимыми являются только три из них. Если в системе остается неизменным и число частиц, то независимых переменных только две. В этом случае внутренняя энергия является однозначной и непрерывной функцией только двух параметров: $U = U(T, V)$, $U = U(T, p)$ или $U = U(V, p)$.

Элементарная механическая работа

$$\delta A = p\mathrm{d}V \tag{14.1}$$

— это работа, совершаемая системой против внешнего давления p при бесконечно малом изменении объема $\mathrm{d}V$ (например, при расширении).

Замечания

1) Символом δ в (14.1) обозначен неполный дифференциал (δA — бесконечно малая, *элементарная работа*). Этот символ ставится перед такими физическими характеристиками, изменения которых не могут быть представлены как полные дифференциалы. Такие физические характеристики являются *функциями процесса*, т. е. зависят от пути перехода системы из одного равновесного состояния в другое.

2) В некоторых процессах работа δA может быть выражена через *полный дифференциал* определенного термодинамического потенциала.

Теплота (количество теплоты) Q — это энергия, которую получает или теряет тело в процессе теплообмена с окружающей средой или другими телами.

Первое начало термодинамики. Количество теплоты δQ, полученное системой, идет на изменение ее внутренней энергии $\mathrm{d}U$ и совершение работы δA против внешних сил:

$$\delta Q = \mathrm{d}U + \delta A. \qquad (14.2)$$

В системах, обменивающихся со средой веществом и энергией, в уравнение (14.2) следует добавить энергию, передаваемую при переносе массы.

Первое начало термодинамики представляет собой закон сохранения энергии в применении к термодинамическим системам.

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 положительным ($\delta Q > 0$), если система получает теплоту, и отрицательным ($\delta Q < 0$), если система отдает теплоту.

В адиабатически изолированной системе теплообмен отсутствует ($\delta Q = 0$).

В соответствии с первым началом термодинамики внутренняя энергия *изолированной системы* не изменяется:

$$\mathrm{d}U = 0; \quad U = \mathrm{const}.$$

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.

3). Наряду с (14.2) существуют также еще две эквивалентных формулировки первого начала термодинамики.

Вторая формулировка. В системе с постоянным числом частиц изменение внутренней энергии системы происходит за счет

теплообмена δQ (тепловое взаимодействие) и совершения системой работы δA (механическое взаимодействие):

$$\mathrm{d}U = -\delta A + \delta Q\,. \qquad (14.3)$$

Уравнение (14.3) является по сути определением величины $\mathrm{d}U$, т. к. δQ и δA — независимо измеряемые величины. *Первое начало термодинамики* утверждает, что $\mathrm{d}U$ есть полный дифференциал некоторой функции U (в то время, как величины δQ и δA в общем случае не являются полными дифференциалами).

Третья формулировка. Термодинамическая система может совершать работу только за счёт теплоты и своей внутренней энергии. Таким образом, *первое начало термодинамики* часто формулируют как невозможность существования вечного двигателя 1-го рода, который совершал бы работу, не черпая энергию из какого-либо источника.

Теплоемкость системы C_S — дифференциальная характеристика процесса, равная отношению количества теплоты δQ, которое следует подвести к системе, чтобы изменить её температуру на бесконечно малую величину $\mathrm{d}T$, к этому изменению температуры:

$$C_S = \frac{\delta Q}{\mathrm{d}T}\,. \qquad (14.4)$$

Очевидно, что теплоемкость C_s зависит от массы тела. Гораздо чаще используют удельную и молярную теплоемкости веществ.

Удельная теплоемкость $\bar{c}$ — теплоемкость единицы массы вещества:

$$\bar{c} = \frac{\delta Q}{m\mathrm{d}T} = \frac{1}{m}C_S\,, \qquad (14.5)$$

где m — масса вещества.

Молярная теплоемкость C — теплоемкость одного моля вещества:

$$C = \frac{\delta Q}{\nu\mathrm{d}T} = \frac{1}{\nu}C_S\,, \qquad (14.6)$$

где ν — число молей вещества.

Исходя из определений, можно получить ***связь удельной и молярной теплоемкостей***:

$$C = \mu\bar{c}\,, \qquad (14.7)$$

где μ — молярная масса вещества.

Внутренняя энергия идеального газа. ***Идеальный газ*** — абстрактная модель, описывающая газ как совокупность материальных точек (молекул), не взаимодействующих друг с другом за исключением абсолютно упругих соударений, необходимых для установления термодинамического равновесия в системе.

Уравнение состояния идеального газа **(*уравнение Клапейрона – Менделеева*)** имеет вид:

$$pV = \frac{m}{\mu} RT , \qquad (14.8)$$

где m — масса вещества, R — универсальная газовая постоянная.

Реальный газ можно считать идеальным газом (и описывать его состояние уравнением $pV = \nu RT$), если среднее расстояние между молекулами значительно больше размеров молекул.

Средняя энергия, приходящаяся на одну молекулу идеального газа равна (если «возбуждены» все степени свободы) (формула (7.3))[1]):

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{i}{2} k_{\text{B}} T ,$$

где $i = i_{\text{п}} + i_{\text{вр}} + 2i_{\text{кол}}$ — полное число степеней свободы молекулы,

$i_{\text{п}} = 3$ — число степеней свободы поступательного движения,

$i_{\text{вр}}$ — число вращательных степеней свободы,

$i_{\text{кол}}$ — число колебательных степеней свободы.

Так как в модели идеального газа взаимодействие между молекулами отсутствует, то внутренняя энергия $U(T)$ равна сумме средних энергий всех молекул:

$$U = N\langle \varepsilon \rangle = \frac{i}{2} N k_{\text{B}} T . \qquad (14.9)$$

Из (14.9) следует, что внутренняя энергия $U(T)$ идеального газа зависит только от температуры. *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 ($\Delta U = 0$).

---

[1]) См. теоретический материал в гл. 7.

Независимость внутренней энергии от объема и уравнение состояния в форме уравнения Клапейрона – Менделеева служат основными признаками идеальности газов.

Теплоемкость идеального газа. По определению теплоемкости $C = \frac{\delta Q}{\mathrm{d}T}$ с учетом I-го начала термодинамики имеем:

$$C = \frac{\delta Q}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T} + \frac{p\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}. \qquad (14.10)$$

Теплоемкость идеального газа в изохорическом ($V = \mathrm{const}$) процессе

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{\mathrm{d}T}\right)_V = \frac{\mathrm{d}U(T)}{\mathrm{d}T}. \qquad (14.11)$$

Используя формулу (14.9), находим внутреннюю энергию одного моля идеального газа:

$$U = \frac{i}{2} N_{\mathrm{A}} k_{\mathrm{B}} T = \frac{i}{2} RT,$$

откуда определяем ***молярную изохорическую теплоемкость C_V идеального газа***:

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{\mathrm{d}T}\right)_V = \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T} = \frac{i}{2} R. \qquad (14.12)$$

Используя (14.12), для теплоемкости (14.10) идеального газа в произвольном равновесном процессе получаем:

$$C = \frac{\delta Q}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T} + \frac{p\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T} = C_V + p\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}. \qquad (14.13).$$

Молярные теплоемкости идеального газа C_V (в изохорическом процессе) и C_p (в изобарическом процессе) связаны между собой. Из уравнения (14.13) для молярной теплоемкости в изобарическом процессе получаем:

$$C_p = C_V + p\left(\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}\right)_p. \qquad (14.14)$$

Из уравнения Клапейрона – Менделеева для одного моля газа $pV = RT$ находим:

$$\left(\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}\right)_p = \frac{R}{p}. \qquad (14.15)$$

Подставляя (14.15) в (14.14), получаем ***связь молярных теплоемкостей C_V и C_p идеального газа (формула Майера)***:

$$C_p = C_V + p \cdot \frac{R}{p} = C_V + R. \qquad (14.16)$$

Молярные теплоемкости идеального газа зависят от процесса, который он совершает. Рассмотрим важные частные случаи процессов.

Адиабатическим (адиабатным) называется термодинамический процесс в макроскопической системе, при котором отсутствует теплообмен ($\delta Q = 0$) между системой и окружающей средой.

Адиабатическими можно считать все быстропротекающие процессы, когда обмен теплотой между средой и системой произойти не успевает.

Уравнение равновесного адиабатического процесса для идеального газа имеет вид:

$$pV^{\gamma} = \text{const} \text{ в } p\text{-}V\text{-переменных}, \qquad (14.17)$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{const} \text{ в } T\text{–}V\text{-переменных}, \qquad (14.18)$$

где $\gamma = C_p/C_V$ — ***показатель адиабаты***.

Политропическим называется термодинамический процесс, во время которого теплоемкость газа C остаётся неизменной.

Уравнение политропического процесса для идеального газа:

$$pV^{n} = \text{const} \text{ в } p\text{-}V\text{-переменных}, \qquad (14.19)$$

$$TV^{n-1} = \text{const} \text{ в } T\text{–}V\text{-переменных}, \qquad (14.20)$$

где *n называется* ***показателем политропы***.

Зная показатель политропы n, показатель адиабаты γ и изохорическую молярную теплоемкость C_V, можно определить молярную теплоемкость C идеального газа в политропическом процессе:

$$C = C_V \frac{n-\gamma}{n-1}. \qquad (14.21)$$

Из формулы (14.21) следует ***выражение для показателя политропы n при заданной теплоемкости C идеального газа***.

$$n = \frac{C - C_p}{C - C_V}. \qquad (14.22)$$

Теплоемкость твердых тел. Поскольку коэффициент теплового расширения твердых тел весьма мал, 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.

Закон Дюлонга – Пти — эмпирический закон, согласно которому молярная теплоёмкость при постоянном объёме для всех твёрдых тел одинакова и составляет при комнатной температуре приблизительно 25 Дж/(моль·К).

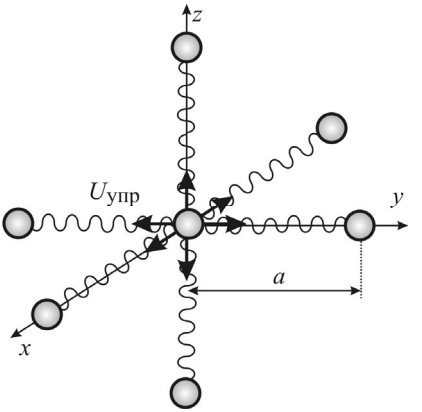


Рис. 14.1. Модель упругого взаимодействия атомов кристаллической структуры, a — межатомное расстояние, $U_{упр}$ — потенциальная энергия упругого взаимодействия соседних атомов.

Закон Дюлонга – Пти может быть выведен из следующих предположений. 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 энергией упругого взаимодействия $U_{упр}$. На рис. 14.1 связи атомов изображены в виде пружинок, а направления независимых в трех измерениях (x, y, z) колебаний выделенного в центре картинки атома изображены стрелками.

При высоких температурах $k_B T >> U_{упр}$ можно пренебречь взаимодействием осцилляторов друг с другом и описывать атомы (или молекулы), находящиеся в узлах кристаллической решетки, как совокупность независимых 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 $3k_B T$.

При этом средняя энергия теплового движения в кристалле, содержащем 1 моль (число Авогадро N_A атомов) вещества, составляет $U(T)=3N_A k_B T=3RT$, а соответствующая молярная теплоёмкость равна

$$C_V = \frac{\mathrm{d}U(T)}{\mathrm{d}T} = 3R \approx 24{,}9 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}. \qquad (14.23)$$

Закон Дюлонга – Пти находится в хорошем согласии с экспериментальными данными в области комнатных температур и нарушается при низких температурах, когда взаимодействием атомов в узлах решетки пренебречь нельзя.

Модель Дебая. В рамках этой модели тепловые возбуждения рассматриваются как колебания кристаллической решётки, сводящиеся к стоячим волнам в сплошной среде. В рамках данной модели температурная зависимость теплоемкости для области малых температур выражается соотношением

$$C_V(T) = \frac{\mathrm{d}U(T)}{\mathrm{d}T} \sim T^3. \qquad (14.24)$$

Эта зависимость ($C(T) \sim T^3$) называется ***законом Дебая***.

Модель Дебая правильно предсказывает теплоёмкость твердых тел при низких температурах, в пределе высоких температур теплоёмкость стремится к $3R$, что согласуется с законом Дюлонга – Пти.

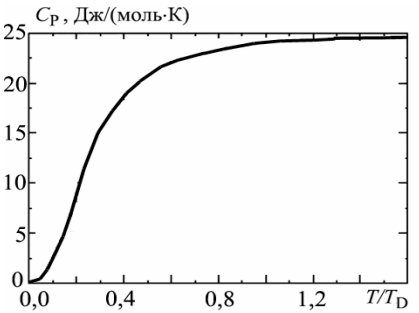


Рис. 14.2. Качественная зависимость теплоемкости твердых тел от температуры (нормированной на температуру Дебая).

Переход от одной функциональной зависимости (14.24) к другой (14.23) происходит при характерной температуре T_D, называемой ***температурой Дебая.*** На рис. 14.2 представлена качественная зависимость теплоемкости твердых тел от температуры.

Для оценки температуры T_D используют следующую

формулу Дебая (в системе СИ):

$$T_{\mathrm{D}} \approx 1{,}9 \cdot 10^{-3} \sqrt{\frac{E_\gamma}{\rho^{1/3}\mu^{1/3}}}\,, \qquad (14.25)$$

где E_Y — модуль Юнга, $\rho = m/a^3 = \mu/a^3 N_{\mathrm{A}}$ — плотность вещества, m — масса атома в узле кубической решетки, μ — молярная масса вещества, N_{A} — число Авогадро, a — постоянная решетки.

14.2. Задачи с решениями

Задача 14.2.1. Определить число и характер степеней свободы молекул газа, для которого показатель адиабаты γ равен: а) 1,40; б) 1,33; в) 1,17.

Решение

Молярная теплоемкость идеального газа при постоянном объеме C_V выражается через число степеней свободы молекул формулой (14.12):

$$C_V = \frac{i}{2} R\,,$$

где $i = i_{\text{п}} + i_{\text{вр}} + 2i_{\text{кол}}$ — полное число степеней свободы молекулы,

$i_{\text{п}} = 3$ — число степеней свободы поступательного движения,
$i_{\text{вр}}$ — число вращательных степеней свободы,
$i_{\text{кол}}$ — число колебательных степеней свободы.

Применяя формулу Майера

$$C_p = C_V + R\,,$$

находим молярную теплоемкость идеального газа при постоянном давлении:

$$C_p = C_V + R = \frac{i+2}{2} R\,. \qquad (14.26)$$

Окончательно показатель адиабаты составляет:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{i+2}{i} = 1 + \frac{2}{i}\,. \qquad (14.27)$$

Из формулы (14.27) определяем число степеней свободы i:

$$i = \frac{2}{\gamma - 1}\,. \qquad (14.28)$$

При анализе вида степеней свободы молекулы учтем, что всегда $i_п = 3$, сначала возбуждаются вращательные степени свободы, а потом колебательные.

а) $i = \dfrac{2}{1{,}40 - 1} = 5$ — 3 поступательных и 2 вращательных степени свободы;

б) $i = \dfrac{2}{1{,}33 - 1} = 6$ — 3 поступательных и 3 вращательных степени свободы;

в) $i = \dfrac{2}{1{,}17 - 1} \approx 12$ — 3 поступательных, 3 вращательных и 3 колебательных степени свободы.

Ответ: а) $i = 5$ — 3 поступательных и 2 вращательных степени свободы;

б) $i = 6$ — 3 поступательных и 3 вращательных степени свободы;

в) 3 поступательных, 3 вращательных и 3 колебательных степени свободы.

Задача 14.2.2. Из скольких атомов состоят линейные молекулы газа, если при "замораживании" колебательных степеней свободы показатель адиабаты γ увеличивается в 49/45 раз?

Решение

Показатель адиабаты γ для идеального газа равен:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{i+2}{i} = 1 + \frac{2}{i},$$

где $i = i_{пост} + i_{вр} + 2i_{кол}$.

Для линейной молекулы $i_{пост} = 3$, $i_{вр} = 2$. Когда возбуждены колебательные степени свободы

$$\gamma_1 = 1 + \frac{2}{i} = 1 + \frac{2}{5 + 2i_{кол}}. \qquad (14.29)$$

После "замораживания" колебательных степеней свободы по условию задачи

$$\gamma_2 = \frac{7}{5} = \frac{49}{45}\gamma_1,$$

откуда $\gamma_1 = \frac{9}{7}$.

Подставляя γ_1 в выражение (14.29), получаем:

$$1 + \frac{2}{5 + 2i_{\text{кол}}} = \frac{9}{7},$$

следовательно, число колебательных степеней свободы:

$$i_{\text{кол}} = 1.$$

Полное число степеней свободы у молекулы, состоящей из N атомов, равно $3N$. Число колебательных степеней свободы составляет:

$$i_{\text{кол}} = 3N - i_{\text{п}} - i_{\text{вр}} = 3N - 5 = 1,$$

откуда получаем: $N = 2$.

Ответ: из двух атомов.

Задача 14.2.3. Для смеси идеальных газов (неон в количестве $\nu_{\text{Ne}} = \nu_1 = 0,2\,\text{кмоль}$ и водород в количестве $\nu_{\text{H}_2} = \nu_2 = 0,5\,\text{кмоль}$) 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. В силу аддитивности теплоты, входящей в общее определение теплоемкости, получаем:

$$C_0 = \frac{\delta Q_1 + \delta Q_2}{\mathrm{d}T} = \nu_1 C_1 + \nu_2 C_2,$$

где $\delta Q_1 = \nu_1 C_1 \mathrm{d}T$ — количество теплоты, необходимое ν_1 молям неона для увеличения их температуры на $\mathrm{d}T$; $\delta Q_2 = \nu_2 C_2 \mathrm{d}T$ — количество теплоты, необходимое ν_2 молям водорода для повышения их температуры на $\mathrm{d}T$.

Удельная теплоемкость смеси газов для произвольного процесса равна:

$$\bar{c}_0 = \frac{C_0}{m_0} = \frac{\nu_1 C_1 + \nu_2 C_2}{m_1 + m_2} = \frac{\nu_1 C_1 + \nu_2 C_2}{\nu_1 \mu_1 + \nu_2 \mu_2},$$

где $m_0 = m_1 + m_2$ — масса смеси, μ_1 — молярная масса неона, μ_2 — молярная масса водорода.

С учетом того, что $C_V = \frac{i}{2}R$ и $C_p = C_V + R = \frac{i+2}{2}R$, удельные теплоемкости для изохорического и изобарического процессов составляют:

$$\bar{c}_{0V} = \frac{R}{2} \cdot \frac{\nu_1 i_1 + \nu_2 i_2}{\nu_1\mu_1 + \nu_2\mu_2},$$

$$\bar{c}_{0p} = \bar{c}_{0V} + R \cdot \frac{\nu_1 + \nu_2}{\nu_1\mu_1 + \nu_2\mu_2}.$$

Отношение γ для смеси газов равно:

$$\gamma = \frac{C_{0p}}{C_{0V}} = \frac{\bar{c}_{0p}}{\bar{c}_{0V}} = 1 + 2 \cdot \frac{\nu_1 + \nu_2}{\nu_1 i_1 + \nu_2 i_2}.$$

Заметим, что в общем случае γ зависит как от числа степеней свободы, так и от соотношения числа молей компонентов смеси.

Численный расчет. Для неона: $\mu_1 = 20$ кг/кмоль, $i = 3$; для водорода $\mu_2 = 2$ кг/кмоль, $i_2 = 5$ (при 85 К < T < 6 400 К).

Удельные теплоемкости и отношение γ для смеси газов равны соответственно

$$\bar{c}_{0V} = \frac{8{,}3}{2} \cdot \frac{(0{,}2)\cdot 3 + (0{,}5)\cdot 5}{(0{,}2\cdot 20 + 0{,}5\cdot 2)\cdot 10^{-3}} \approx 2{,}6 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{К)},$$

$$\bar{c}_{0p} = 2{,}58 + 8{,}3 \cdot \frac{0{,}7}{(0{,}2\cdot 20 + 0{,}5\cdot 2)\cdot 10^{-3}} \approx 3{,}7 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{К)},$$

$$\gamma = 1 + 2\frac{0{,}7}{3\cdot 0{,}2 + 5\cdot 0{,}5} = 1{,}45.$$

Ответ: $\bar{c}_0 = \frac{\nu_1 C_1 + \nu_2 C_2}{\nu_1\mu_1 + \nu_2\mu_2}$; $\gamma = 1 + 2 \cdot \frac{\nu_1 + \nu_2}{\nu_1 i_1 + \nu_2 i_2} = 1{,}45$,

$$\bar{c}_{0V} = \frac{R}{2} \cdot \frac{\nu_1 i_1 + \nu_2 i_2}{\nu_1\mu_1 + \nu_2\mu_2} \approx 2{,}6 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{К)},$$

$$\bar{c}_{0p} = \bar{c}_{0V} + R \cdot \frac{\nu_1 + \nu_2}{\nu_1\mu_1 + \nu_2\mu_2} \approx 3{,}7 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{К)}.$$

Задача 14.2.4. Получить для идеального газа уравнение политропического процесса в p–V, T–V и p–T переменных, считая известными молярные теплоемкости газа в изохорическом C_V и изобари-

ческом C_p процессах, а также теплоемкость C в заданном политропическом процессе.

Решение

Используем для теплоемкости идеального газа в произвольном процессе соотношение (14.13)

$$C = C_V + p\frac{dV}{dT}.$$

Второе слагаемое, связанное с уравнением процесса, в общем случае содержит три изменяющихся параметра: p, V и T. Оставим два параметра: V и T. Используя уравнение состояния идеального газа для одного моля

$$pV = RT,$$

и уравнение Майера (14.16)

$$C_p = C_V + R,$$

выражаем давление через V–T - переменные:

$$p = p(V,T) = R\frac{T}{V} = \left(C_p - C_V\right)\frac{T}{V}.$$

Тогда уравнение (14.13) принимает вид:

$$C - C_V = \left(C_p - C_V\right)\cdot\frac{T}{V}\cdot\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}.$$

Разделяя переменные, получаем:

$$\left(C - C_V\right)\frac{\mathrm{d}T}{T} = \left(C_p - C_V\right)\frac{\mathrm{d}V}{V}. \qquad (14.30)$$

В случае политропического процесса $\left(C_p - C_V\right)/\left(C - C_V\right)$ — константа. Введем постоянную n так, что

$$1 - n = \frac{C_p - C_V}{C - C_V}. \qquad (14.31)$$

Эта постоянная называется *показателем политропического процесса (показателем политропы)* и выражается из соотношения (14.31) через теплоемкость газа в политропическом процессе:

$$n = \frac{C - C_p}{C - C_V}. \qquad (14.32)$$

С учетом (14.31) уравнение (14.30) принимает следующий вид:

$$\frac{\mathrm{d}T}{T} = (1-n)\frac{\mathrm{d}V}{V}. \qquad (14.33)$$

Интегрируя, находим уравнение политропического процесса в $T-V$ -переменных:

$$TV^{n-1} = \text{const}. \qquad (14.34)$$

Используя уравнение состояния для одного моля газа $pV = RT$ или $V \sim T/p$, можно записать уравнение политропического процесса через другие пары переменных:

$$pV^n = \text{const}, \qquad (14.35)$$

$$Tp^{\frac{1-n}{n}} = \text{const} \text{ или } pT^{n/(1-n)} = \text{const}. \qquad (14.36)$$

Показатель политропы n может изменяться в широких пределах: $-\infty < n < +\infty$. Зависимость теплоемкости от показателя политропы n находим из (14.32) с использованием формулы Майера (14.16):

$$C = \frac{nC_V - C_p}{n-1} = C_V\frac{n-\gamma}{n-1} \qquad (14.37)$$

где $\gamma = C_p / C_V$.

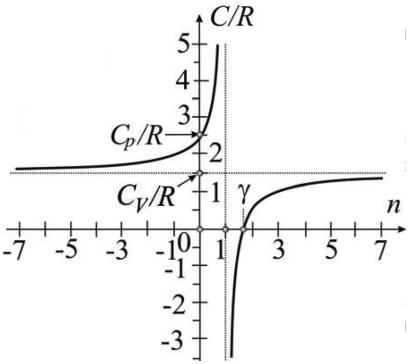


Рис. 14.3. Зависимость C/R идеального одноатомного газа от показателя политропы n в политропических процессах.

Зависимость $C(n)$ (нормированная на R) для атомного газа представлена на рис. 14.3.

Следует обратить внимание, что при $1 < n < \gamma$ теплоемкость отрицательна, т.е. δQ и $\mathrm{d}T$ имеют противоположные знаки. Это означает, что в таких политропических процессах вещество охлаждается, получая теплоту, и нагревается, отдавая теплоту.

К политропическим процессам относятся, в частности, все *изопроцессы* (изобарический, изохорический, изотермический), а также *адиабатический* процесс, для которого $\delta Q = 0$.

Показатель адиабатического политропического процесса (*показатель адиабаты*), протекающего с теплоемкостью $C = \delta Q / dT = 0$, в соответствии с формулой (14.32) равен

$$n = \gamma = C_p / C_V .$$

В таблице 14.1 приведены значения показателей политропы n и теплоемкостей для некоторых политропических процессов. Значение n определяется из уравнения политропического процесса $pV^n = \text{const}$ с учетом уравнения Клапейрона – Менделеева $pV = (m/\mu)RT$. Так, уравнение изобарического процесса ($p = \text{const}$) получается из уравнения (14.35) при $n = 0$, для изотермического процесса $n = 1$, для изохорического процесса уравнение (14.35) можно переписать в виде $p^{1/n}V = \text{const}$, которое переходит в уравнение $V = \text{const}$ при $n = \pm\infty$.

Таблица 14.1.

Значения *n* и *C* для некоторых политропических процессов

Процесс		n	C
изобарический	$p = \text{const}$	0	C_p
изотермический	$T = \text{const}$	1	$\pm\infty$
адиабатический	$pV^\gamma = \text{const}$	γ	0
изохорический	$V = \text{const}$	$\pm\infty$	C_V

Ответ: $pV^n = \text{const}$, $TV^{n-1} = \text{const}$, $pT^{n/(1-n)} = \text{const}$, где $n = \dfrac{C - C_p}{C - C_V}$ — показатель политропы.

Задача 14.2.5. Сжатие идеального газа гелия (He) происходит по закону $V = ap^{-1/2}$, где $a = \text{const}$. Определить теплоемкость газа в этом процессе.

Решение

Теплоемкость газа в данном процессе можно определить двумя способами.

Способ 1 основан на том, что процесс — политропический. В этом можно убедиться, переписав уравнение процесса в виде:

$pV^2 = \text{const}$, откуда определяем, что показатель политропы $n = 2$.

Применяя формулу (14.37), получаем значение молярной теплоемкости газа:

$$C = C_V \frac{n-\gamma}{n-1} = C_V \frac{2-\gamma}{2-1} = C_V(2-\gamma) = 2C_V - C_p = C_V - R. \qquad (14.38)$$

Для одноатомного газа число степеней свободы одной молекулы $i = 3$, $C_V = 3R/2$ и

$$C = \frac{3}{2}R - R = \frac{R}{2}.$$

Так как теплоемкость положительна и газ при сжатии нагревается, то в ходе процесса к нему должно подводиться тепло.

Способ 2 вычисления теплоемкости — более общий и применим для произвольного процесса в идеальном газе (не только политропического). Он основан на использовании формулы (14.13)

$$C = C_V + p\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}.$$

Найдем аналитическую зависимость $T(V)$ в данном процессе. Перепишем уравнение процесса в виде:

$$p = \frac{a^2}{V^2}. \qquad (14.39)$$

Подставляя в (14.39) $p = RT/V$ (на основе уравнения состояния идеального газа для одного моля), находим уравнение процесса в параметрах T–V:

$$T = \frac{a^2}{RV}. \qquad (14.40)$$

Из (14.40) определяем:

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}V} = -\frac{a^2}{RV^2}. \qquad (14.41)$$

Подставляя (14.41) в (14.13), а также учитывая, что $p = a^2/V^2$, получаем:

$$C = C_V + p\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T} = C_V + \frac{p}{(\mathrm{d}T/\mathrm{d}V)} = C_V - \frac{a^2}{V^2 \cdot a^2/(RV^2)} = C_V - R = \frac{R}{2},$$

что совпадает с выражением (14.38), полученным **способом 1**.

Ответ: $C = C_V - R = R/2$.

Задача 14.2.6. Один моль кислорода участвует в процессе $p = p_0 + aV^2$, где p_0 и a — положительные постоянные. В рамках модели идеального газа определить молярную теплоемкость газа как функцию его объема $C(V)$.

Решение

Данный процесс не является политропическим, так как уравнение процесса не может быть сведено к уравнению $pV^n = \text{const}$. Для нахождения теплоемкости применим общий способ решения (**способ 2** решения предыдущей задачи).

Выразим заданный в задаче процесс в T-V-переменных, используя уравнение состояния идеального газа для одного моля $pV = RT$, откуда $p = R\dfrac{T}{V}$. Тогда уравнение процесса имеет вид:

$$T(V) = \frac{1}{R}\left(p_0 + aV^2\right)V\,. \qquad (14.42)$$

Из (14.42) находим производную (дифференциальную характеристику этого процесса):

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}V} = \frac{1}{R}\left(p_0 + 3aV^2\right). \qquad (14.43)$$

Подставляя (14.43) и $p = p_0 + aV^2$ в выражение (14.13) для молярной теплоемкости, получаем:

$$C(V) = C_V + p\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T} = C_V + \frac{p}{\left(\mathrm{d}T/\mathrm{d}V\right)} = C_V + R\frac{p_0 + aV^2}{p_0 + 3aV^2} =$$

$$= C_V + R\left(1 - \frac{2aV^2}{p_0 + 3aV^2}\right). \qquad (14.44)$$

При $a > 0$ теплоемкость всегда положительна, так как

$$0 < \frac{2aV^2}{p_0 + 3aV^2} < 1\,.$$

Ответ: $C(V) = C_V + R\left(1 - \dfrac{2aV^2}{p_0 + 3aV^2}\right)$.

Задача 14.2.7. Идеальный газ с известной 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 быстром перемещении поршня на такие же расстояния (рис. 14.4). Процесс при быстром перемещении поршня можно считать равновесным адиабатическим. Найти уравнение исследуемого процесса и выяснить, является ли он политропическим. Определить молярную теплоемкость газа в этом процессе. Параметры начального состояния известны: V_0, T_0.

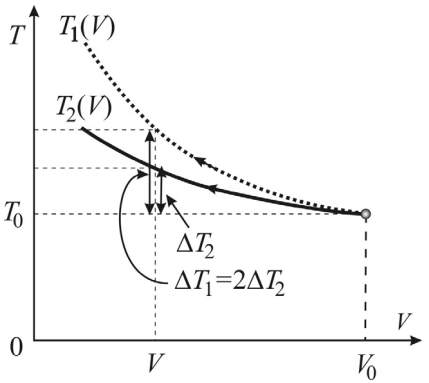


Рис. 14.4. Рассматриваемые в задаче процессы на *T*-*V* диаграмме.

Решение

Обозначим параметры быстрого процесса индексом 1, медленного — индексом 2, начальные состояния в обоих процессах — индексом 0. Рассматриваемые процессы изображены на рис. 14.4.

Уравнение быстрого адиабатического процесса 1 в *T*–*V*-переменных имеет вид:

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}.$$

Используя это уравнение и условие задачи для отношения температур газа в процессах 1 и 2, можно получить уравнение медленного процесса 2, записав систему уравнений:

$$\left.\begin{aligned} T_0V_0^{\gamma-1} &= T_1V^{\gamma-1} \\ T_1 - T_0 &= 2(T_2 - T_0) \end{aligned}\right\} \rightarrow \quad T_2 = \frac{1}{2}T_0\left[1 + \left(V_0/V\right)^{\gamma-1}\right]. \qquad (14.45)$$

Анализ уравнения (14.45) показывает, что оно не приводится к уравнению политропы, то есть процесс 2 не является политропическим.

Определим теплоемкость газа в процессе 2. Из (14.45) рассчитываем:

$$\frac{\mathrm{d}T_2}{\mathrm{d}V} = -\frac{1}{2}T_0(\gamma-1)\frac{V_0^{\gamma-1}}{V^{\gamma}}.$$

Для теплоемкости газа в процессе 2 получаем:

$$C_2 = C_V + p\left(\frac{\mathrm{d}T_2}{\mathrm{d}V}\right)^{-1} = C_V - \frac{RT}{V}\cdot\frac{2V^{\gamma}}{T_0(\gamma-1)V_0^{\gamma-1}} =$$

$$= C_V\left[1-\frac{2T}{T_0}\left(\frac{V}{V_0}\right)^{\gamma-1}\right] = -C_V\left(\frac{V}{V_0}\right)^{\gamma-1}.$$

Таким образом, в исследуемом процессе теплоемкость *отрицательна* и уменьшается по модулю с уменьшением объема. Это означает, что в медленном процессе газ нагревается, отдавая тепло.

Можно получить зависимость теплоемкости C_2 от температуры. Используя уравнение процесса (14.45), находим:

$$C_2 = C_V\left[1-\frac{2T}{T_0}\left(\frac{V}{V_0}\right)^{\gamma-1}\right] = C_V\left[1-\frac{2T}{T_0}\left(\frac{2T}{T_0}-1\right)^{-1}\right] =$$

$$= -C_V\left(\frac{2T}{T_0}-1\right)^{-1} < 0.$$

Ответ: уравнение процесса $T(V) = \frac{1}{2}T_0\left[1+\left(V_0/V\right)^{\gamma-1}\right]$;

$C(V) = -C_V\left(V/V_0\right)^{\gamma-1}$ или $C(T) = -C_V\left(2T/T_0-1\right)^{-1}$.

Задача 14.2.8. Соотношение $C = C_V + p\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}$ для $C(T,V)$ удобно использовать для вычисления теплоемкости идеального газа в процессе, заданном в V–T-переменных, так как в уравнение входит производная $\mathrm{d}V/\mathrm{d}T$ вдоль кривой процесса. Получить выражение для вычисления теплоемкости $C(p,T)$ идеального газа в процессе, заданном в p–T-переменных.

Решение

Выразим объем V из уравнения состояния идеального газа для одного моля: $V = RT/p$. При этом, учитывая взаимосвязь давления p и температуры T, получаем:

$$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T} = R\left(\frac{1}{p} - \frac{T}{p^2}\cdot\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}\right).$$

Подставляя полученное выражение в формулу для теплоемкости, находим:

$$C = C_V + p\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T} = C_V + R\left(1 - \frac{T}{p}\cdot\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}\right) = C_p - \frac{RT}{p}\cdot\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}. \quad (14.46)$$

***Ответ*:** $C = C_p - \dfrac{RT}{p}\cdot\dfrac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}$.

Задача 14.2.9. Найти уравнение процесса, в котором молярная теплоемкость идеального газа изменяется по закону: $C = C_V + \beta\sqrt{V}$ ($\beta = \text{const}$): а) в переменных V и T; б) в переменных p и V.

Решение

Для теплоемкости идеального газа в произвольном процессе справедливо уравнение (14.13):

$$C = \frac{\delta Q}{\mathrm{d}T} = C_V + p\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}.$$

а). Подставляя в него $p = RT/V$ (в соответствии с уравнением состояния идеального газа для одного моля) и $C = C_V + \beta\sqrt{V}$, получаем соотношение:

$$C_V + \beta\sqrt{V} = C_V + \frac{RT}{V}\cdot\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}.$$

Разделяя переменные и интегрируя, находим:

$$\frac{\beta}{T}\mathrm{d}T = \frac{R\mathrm{d}V}{V^{3/2}} \rightarrow \beta\int\frac{\mathrm{d}T}{T} = R\int\frac{\mathrm{d}V}{V^{3/2}}.$$

В итоге получаем уравнение процесса в переменных V и T:

$$Te^{\frac{2R}{\beta\sqrt{V}}} = \text{const}. \quad (14.47)$$

б). Чтобы перейти в (14.47) к p-V-переменным, подставим $T = \dfrac{pV}{R}$ и получим уравнение процесса в переменных p и V:

$$pVe^{\frac{2R}{\beta\sqrt{V}}} = \text{const}. \qquad (14.48)$$

Замечание. Уравнение процесса принято представлять в форме: $f(T,V) = \text{const}$ либо $\varphi(p,V) = \text{const}$, где f и φ — функции, связывающие требуемые в задаче пары переменных.

Ответ: а) $Te^{\frac{2R}{\beta\sqrt{V}}} = \text{const}$; $pVe^{\frac{2R}{\beta\sqrt{V}}} = \text{const}$.

Задача 14.2.10. Оценить температуру Дебая для свинца и вольфрама (см. табл. 14.2) и сравнить для них температурный ход теплоемкости.

Экспериментальные значения молярной теплоемкости C_p [Дж/(моль·К)] при атмосферном давлении для свинца и вольфрама представлены в табл. 14.3.

Таблица 14.2

Значения молярной массы, плотности и модуля Юнга для свинца и вольфрама

Вещество	Молярная масса μ, г/моль	Плотность ρ, 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

Таблица14.3

Экспериментальные значения молярной теплоемкости C_p (Дж/(моль·К)) свинца и вольфрама для различных тепературр

T, К	20	40	80	150	250	400	600	1000
C_p(Pb)	11,0	19,6	23,7	25,3	26,4	27,5	29,4	29,4
C_p(W)	0,3	3,3	12,8	20,5	23,7	25,1	25,8	27,2

Решение

По формуле (14.25) вычисляем температуру Дебая:

$$T_D(\text{Pb}) \approx 1{,}9 \cdot 10^{-3} \sqrt{\frac{E_\gamma}{\rho^{1/3}\mu^{1/3}}} \approx 86\ \text{К},$$

$$T_D(\text{W}) \approx 1{,}9 \cdot 10^{-3} \sqrt{\frac{E_\gamma}{\rho^{1/3}\mu^{1/3}}} \approx 404\ \text{К}.$$

Экспериментальные значения: $T_{\mathrm{D}}(\mathrm{Pb}) \approx 105$ К, $T_{\mathrm{D}}(\mathrm{W}) \approx 310$ К 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 c для этих веществ:

$$c(\mathrm{Pb}) = \sqrt{\frac{E_Y}{\rho}} \approx 1190\,\text{м/с}, \quad c(\mathrm{W}) = \sqrt{\frac{E_Y}{\rho}} \approx 4520\,\text{м/с}.$$

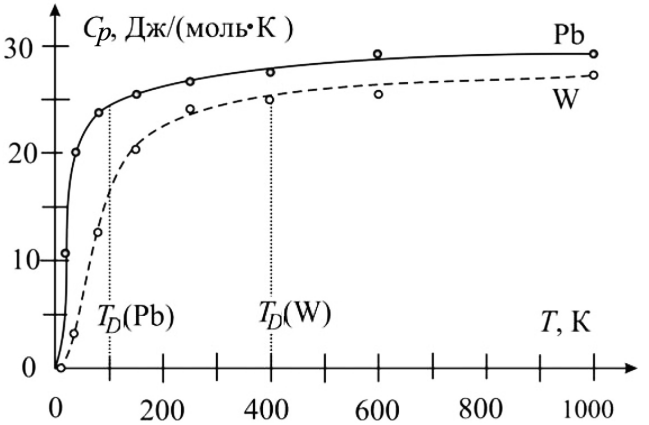


Рис. 14.5. Температурные зависимости теплоемкости для свинца (сплошная кривая) и вольфрама (штриховая кривая).

На рис. 14.5 представлены температурные зависимости теплоемкости для свинца (сплошная линия) и вольфрама (штриховая линия). Значения температур Дебая отмечены тонкими линиями.

Ответ: $T_{\mathrm{D}}(\mathrm{Pb}) \approx 1{,}9 \cdot 10^{-3} \sqrt{\dfrac{E_\gamma}{\rho^{1/3}\mu^{1/3}}} \approx 86$ К,

$$T_{\mathrm{D}}(\mathrm{W}) \approx 1{,}9 \cdot 10^{-3} \sqrt{\frac{E_\gamma}{\rho^{1/3}\mu^{1/3}}} \approx 404\ \text{К}.$$

Задача 14.2.11. Для солей KCl и NaCl температуры Дебая равны соответственно $T_{\mathrm{D}}(\mathrm{KCl}) \approx 227\,\mathrm{K}$ и $T_{\mathrm{D}}(\mathrm{NaCl}) \approx 281\ \mathrm{K}$. Рассчитать удельные теплоемкости солей при температуре $T = 300\,\mathrm{K}$.

Решение

Поскольку температура, при которой вычисляются теплоемкости, выше температур Дебая для обоих веществ, то для вычислений можно воспользоваться законом Дюлонга – Пти.

Энергия одного атома (как трехмерного осциллятора в узле решетки) равна $3k_{\mathrm{B}}T$, а энергия двухатомной молекулы соли — $6k_{\mathrm{B}}T$, и, следовательно, внутренняя энергия моля соли равна

$$U = 6RT,$$

а молярная теплоемкость $C_V = \dfrac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T} = 6R$.

С учетом связи молярной и удельной теплоемкостей $C = \mu\bar{c}$ (μ — молярная масса вещества) удельная теплоемкость двухатомной соли составляет:

$$\bar{c} = 6R/\mu. \qquad (14.49)$$

Используя значения молярных масс:

$$\mu(\mathrm{KCl}) = 74{,}5\ \text{г/моль},$$

$$\mu(\mathrm{NaCl}) = 58{,}4\ \text{г/моль},$$

для удельных теплоемкостей получаем:

$$\bar{c}(\mathrm{KCl}) = 670\ \text{Дж/(кг}\cdot\text{К)},$$

$$\bar{c}(\mathrm{NaCl}) = 850\ \text{Дж/(кг}\cdot\text{К)}.$$

Ответ: $\bar{c}(\mathrm{KCl}) = 670\ \text{Дж/(кг}\cdot\text{К)}$, $\bar{c}(\mathrm{NaCl}) = 850\ \text{Дж/(кг}\cdot\text{К)}$.

14.3. Задачи для самостоятельного решения

Задача 14.3.1. При каких значениях α в процессе $p \sim T^{\alpha}$ теплоемкость идеального газа отрицательна: $C_\alpha < 0$? Показатель адиабаты газа γ.

Ответ: $C_\alpha = R\left[\dfrac{\gamma}{\gamma-1} - \alpha\right]$; $C_\alpha < 0$ при $\alpha > \dfrac{\gamma}{\gamma-1}$.

Задача 14.3.2. Температурные зависимости молярной теплоемкости идеального газа для двух процессов имеют вид: *а*) $C_a = C_V + \alpha RT$; *б*) $C_b = R\dfrac{\beta}{T}$. Найти уравнения процессов в (T, V)-переменных.

Ответ: *а*): $Ve^{-\alpha T} = \text{const}$, *б*) $VT^{1/(\gamma-1)}e^{\beta/T} = \text{const}$.

Задача 14.3.3. Найти уравнение процесса, в котором теплоемкость идеального газа изменяется по закону:

1) $C = C_V + aT$, 2) $C = C_p - \dfrac{RT}{T+a}$, 3) $C = C_V + \dfrac{Rp}{3p+a}$.

***Ответ*:** 1) $V\exp\left[-aT/R\right] = \text{const}$,

2) $V(1 + a/T) = \text{const}$ или $(T + a)/p = \text{const}$,

3) $p\sqrt{2p+a}/T = \text{const}$ или $\sqrt{2p+a}/V = \text{const}$.

Глава 15

ПРОЦЕССЫ В ИДЕАЛЬНОМ ГАЗЕ. ОСНОВНЫЕ СОСТАВЛЯЮЩИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО БАЛАНСА

15.1. Теоретический материал

Равновесный процесс может быть представлен на любой диаграмме (например, *p–V*, *V–T*, *p–T* и др.) в виде некоторой ***кривой процесса***.

Для построения графиков процессов уравнение состояния газа записывается так, чтобы параметр, стоящий по оси ординат, был функцией параметра, стоящего по оси абсцисс. В случае идеального газа уравнение состояния имеет вид: $pV = \nu RT$.

Рассмотрим графики *изопроцессов* в идеальном газе. Для их построения при записи функциональной зависимости параметров газа постоянный (для каждого изопроцесса) коэффициент будем ставить в квадратных скобках.

1). ***Изотермический процесс*** — $T = \text{const}$.

Запишем уравнение процесса в *p–V*-переменных:

$$p = [\nu RT] \cdot \frac{1}{V} .$$

Из полученного соотношения видно, что чем больше температура газа, тем выше проходит соответствующая изотерма *p*(*V*) на *p–V*-диаграмме. Это свойство удобно использовать для оценки изменения температуры газа в заданном процессе. Если построить на *p–V*-диаграмме систему изотерм для разных температур, то в той точке исследуемого процесса, которая лежит на более высоко расположенной изотерме, газ имеет бóльшую температуру. В частности, так можно определить, в каких точках процесса температура газа максимальна или минимальна.

Изотермы $T_1 = \text{const}$ и $T_2 = \text{const}$, причем $T_2 > T_1$, изображены на рис. 15.1 (а).

2). ***Изохорический процесс*** — $V = \text{const}$.

Уравнение процесса в *p*-*T*-переменных записывается в виде:

$$p = \left[\frac{\nu R}{V}\right] \cdot T .$$

Графики изохорических процессов на p–T-диаграмме имеют вид прямых, проходящих через начало координат. Их можно использовать для оценки объема газа в заданном процессе. Чем больше угол наклона прямой $p(T)$ на p–T-диаграмме, тем меньше объем газа.

Графики изохорических процессов $V_1 = \text{const}$ и $V_2 = \text{const}$, причем $V_2 > V_1$, изображены на рис. 15.1 (б).

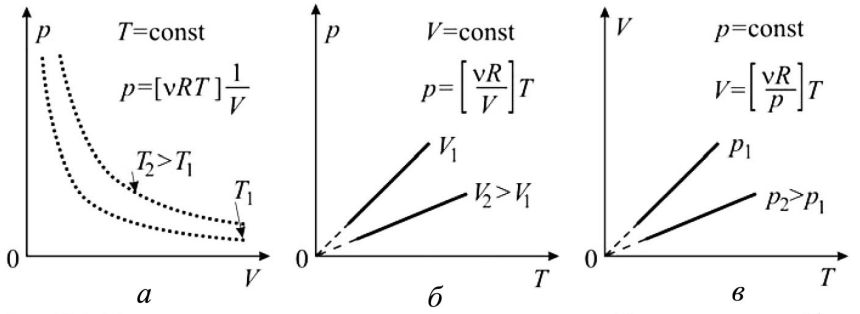


Рис. 15.1. Графическое представление двух изотермических (а), изохорических (б) и изобарических процессов (в)

3). ***Изобарический процесс*** — $p = \text{const}$.

Уравнение процесса в V–T-переменных записывается в виде:

$$V = \left[\frac{\nu R}{p}\right] \cdot T ,$$

то есть зависимость $V(T)$ линейная.

При построении на V–T-диаграмме графиков изобарических процессов можно оценить изменение давления газа в заданном процессе. Чем больше угол наклона прямой $V(T)$ на V–T-диаграмме, тем меньше давление газа. Меньшее давление будет в тех точках процесса, которые лежат на изобарах с бóльшим углом наклона к оси температур.

Графики изобар $p_1 = \text{const}$ и $p_2 = \text{const}$, причем $p_2 > p_1$, представлены на рис. 15.1 (в).

Все рассмотренные процессы являются частными случаями ***политропического процесса***, уравнение которого для идеального газа записывается в виде:

$$pV^n = \text{const} \text{ в } p\text{–}V\text{-переменных},$$

$$TV^{n-1} = \text{const} \text{ в } T\text{–}V\text{-переменных},$$
$$pT^{n/(1-n)} = \text{const} \text{ в } p\text{–}T\text{-переменных},$$

где n — показатель политропы.

Для ***адиабатического процесса*** в случае идеального газа

$$n = \gamma = C_p / C_V .$$

Основные составляющие энергетического баланса.

При переходе системы из состояния 1 в состояние 2 ***первое начало термодинамики*** можно записать для полного количества теплоты Q_{12}, полученной или отданной системой, изменения внутренней энергии системы ΔU_{12} и работы A_{12}, совершенной системой или над системой:

$$Q_{12} = \Delta U_{12} + A_{12} . \qquad (15.1)$$

Величины Q_{12}, ΔU_{12} и A_{12} называются ***составляющими энергетического баланса***.

Изменение внутренней энергии ΔU при переходе системы из состояния с внутренней энергией U_1 в состояние с внутренней энергией U_2 равно разности этих значений энергии:

$$\Delta U_{12} = U_2 - U_1 .$$

Внутренняя энергия является *функцией состояния* системы. Она зависит лишь от параметров, определяющих равновесное состояние системы, и не зависит от процесса, в результате которого система была приведена в это состояние.

Изменение внутренней энергии идеального газа при его переходе из состояния 1 в состояние 2 выражается формулой:

$$\Delta U_{12} = \nu C_V (T_2 - T_1) , \qquad (15.2)$$

где ν — количество молей газа, C_V — молярная теплоемкость газа при постоянном объеме, T_1 и T_2 — начальная и конечная температуры газа.

Полная механическая работа системы A_{12} при её переходе из состояния 1 с объемом V_1 в состояние 2 с объемом V_2 равна сумме элементарных работ и вычисляется по формуле:

$$A_{12} = \int_1^2 \delta A = \int_{V_1}^{V_2} p \, \mathrm{d}V . \qquad (15.3)$$

Так как всегда давление $p > 0$, то знак работы 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 $A = 0$.

Работа является *функцией процесса*, её величина зависит от пути перехода системы из одного состояния в другое, то есть от уравнения процесса $p(V)$.

Замечание. Формула (15.3) 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 процесс расширения газа происходит *при отсутствии внешнего давления* (например, неравновесный процесс при расширении в вакуум), то $A_{12} = 0$.

Полная механическая работа системы A_{12} при её переходе из состояния 1 в состояние 2 численно *равна площади на p–V-диаграмме под кривой процесса перехода* системы из состояния 1 в состояние 2. Это позволяет легко вычислить работу в случае процессов, графики которых имеют на p–V-диаграмме простой вид.

Элементарное количество теплоты δ*Q*, полученное (или отданное) телом при бесконечно малом изменении его состояния, можно рассчитать двумя способами:

1) исходя из определения теплоемкости по формуле:

$$\delta Q = \nu C \mathrm{d}T, \tag{15.4}$$

где ν — количество молей газа, C — молярная теплоемкость системы в заданном процессе, $\mathrm{d}T$ — изменение температуры системы;

2) используя первое начало термодинамики:

$$\delta Q = \mathrm{d}U + \delta A. \tag{15.5}$$

Для ***идеального газа*** соотношение (15.5) принимает вид:

$$\delta Q = \nu C_V \mathrm{d}T + p\mathrm{d}V, \tag{15.6}$$

где C_V — молярная теплоемкость газа при постоянном объеме, p — давление газа, $\mathrm{d}V$ — изменение его объема.

Полное количество теплоты *Q*$_{12}$, полученное (или отданное) телом при переходе системы из состояния 1 в состояние 2 равно

сумме элементарных количеств теплоты δQ в процессе перехода и может быть рассчитано по формуле:

$$Q_{12} = \int_1^2 \delta Q . \qquad (15.7)$$

Если известна дифференциальная характеристика процесса — теплоемкость $C = \delta Q / \mathrm{d}T$, то формула (15.7) приобретает вид:

$$Q_{12} = \int_1^2 \delta Q = \int_1^2 C(T)\mathrm{d}T .$$

Вычисление полного количества теплоты Q_{12} вторым способом (с использованием первого начала термодинамики) производится по формуле:

$$Q_{12} = \left(U_2 - U_1\right) + \int_{V_1}^{V_2} p\,\mathrm{d}V .$$

Теплота является *функцией процесса*, её величина при переходе системы из одного равновесного состояния в другое зависит от пути перехода.

15.2. Задачи с решениями

Задача 15.2.1. Идеальный газ в количестве ν молей расширяется от объема V_1 до объема V_2 в политропическом процессе с заданным показателем политропы n. Температура газа в начальном состоянии T_1. Известна молярная теплоемкость $C_V = \mathrm{const}$. Определить составляющие энергетического баланса ΔU_{12}, A_{12} и Q_{12} в этом процессе.

Решение

Первоначальное давление газа находится из уравнения состояния $p = \nu R \dfrac{T}{V}$. Тогда параметры начального состояния газа имеют вид:

$$\left\{ p_1 = \nu R T_1 / V_1, \quad V_1, \quad T_1 \right\} .$$

Константу в уравнении процесса $TV^{n-1} = \mathrm{const}$ 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:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{уравнение процесса} & T_2 V_2^{n-1} = T_1 V_1^{n-1} \\ \text{уравнение состояния} & p_2 V_2 = \nu R T_2 \end{array}\right\}$$

Из данной системы уравнений получаем параметры конечного состояния:

$$\left\{ p_2 = \frac{\nu R T_1}{V_2}\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{n-1}, \quad V_2, \quad T_2 = T_1\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{n-1} \right\}.$$

Изменение внутренней энергии составляет:

$$\Delta U_{12} = \nu C_V (T_2 - T_1) = \nu C_V T_1 \left[\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{n-1} - 1\right]. \qquad (15.8)$$

Изменения внутренней энергии для некоторых политропических процессов приведены в табл.15.1.

Таблица 15.1

Изменение внутренней энергии ΔU для некоторых политропических процессов

Процесс	Показатель политропы	Изменение внутренней энергии
Изобарический	$n = 0$	$\Delta U_p = \nu C_V T_1 \left[V_2 / V_1 - 1\right]$
Изотермический	$n = 1$	$\Delta U_T = 0$
Адиабатический	$n = \gamma$	$\Delta U_S = \nu C_V T_1 \left[\left(V_1 / V_2\right)^{\gamma-1} - 1\right]$

Сравнивая характерные политропические процессы с изотермами на p–V диаграмме (рис. 15.2), заключаем, что при увеличении объема в изобарическом процессе внутренняя энергия растет (так как при этом происходит переход с нижней изотермы T_2 на верхнюю T_3, имеющую более высокую температуру), а в адиабатическом — уменьшается (переход с верхней T_2 на нижнюю изотерму T_1). С увеличением давления внутренняя энергия растет как в адиабатическом, так и в изохорическом процессе, но в последнем быстрее.

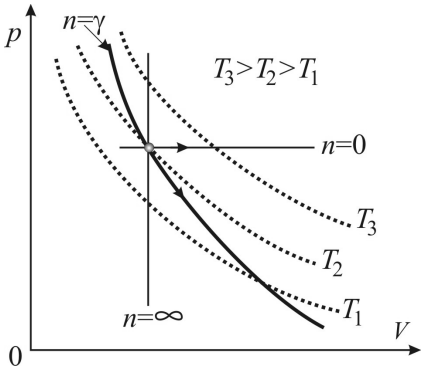


Рис. 15.2. Адиабатический ($n = \gamma$), изобарический ($n = 0$), изохорический ($n \to \infty$) и изотермический процессы, проведенные из одной точки на p–V-диаграмме. Для определения изменения температуры в указанных процессах приведены еще две изотермы: $T_3 > T_2$ и $T_1 < T_2$.

Для вычисления *работы, совершаемой газом при расширении*, используем уравнение процесса в переменных p–V: $pV^n = p_1V_1^n$. По формуле (15.3) получаем:

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V = p_1V_1^n \int_{V_1}^{V_2} \frac{\mathrm{d}V}{V^n} = \frac{\nu RT_1}{n-1}\left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{n-1}\right]. \qquad (15.9)$$

Отдельно рассчитаем работу при изотермическом процессе, описываемом уравнением $pV = p_1V_1$:

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V = p_1V_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{\mathrm{d}V}{V} = \nu RT \ln\frac{V_2}{V_1},$$

где $T = \mathrm{const}$ — температура газа в процессе.

При изохорическом процессе работа $A_{12} = 0$, так как при $V = \mathrm{const}$ $\mathrm{d}V = 0$ и $\delta A = 0$.

При изобарическом процессе

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p\,\mathrm{d}V = p_1(V_2 - V_1) = \frac{\nu RT_1}{V_1}(V_2 - V_1) = \nu RT_1\left(\frac{V_2}{V_1} - 1\right).$$

На p–V диаграмме A_{12} — площадь под кривой процесса (см. рис. 15.3). Поэтому легко графически сравнить A_{12} для различных политропических процессов, если заданы, например, p_1, V_1 и $V_2 > V_1$:

$$A_p > A_T > A_S; \qquad A_V = 0.$$

Формулы для работы при некоторых политропических процессах представлены в табл. 15.2.

Таблица 15.2.

Работа при некоторых политропических процессах

Процесс	**Показатель политропы**	**Работа газа**
Изохорический	$n \to \pm\infty$	$A_V = 0$
Изобарический	$n = 0$	$A_p = \nu R T_1 \left(V_2 / V_1 - 1\right)$
Изотермический	$n = 1$	$A_T = \nu R T \ln \dfrac{V_2}{V_1}$
Адиабатический	$n = \gamma$	$A_S = \dfrac{\nu R T_1}{\gamma - 1}\left[1 - \left(V_1 / V_2\right)^{\gamma - 1}\right]$

Для вычисления *теплоты, получаемой газом в политропическом процессе*, можно, во-первых, воспользоваться первым началом термодинамики, а, во-вторых, использовать выражение для теплоемкости.

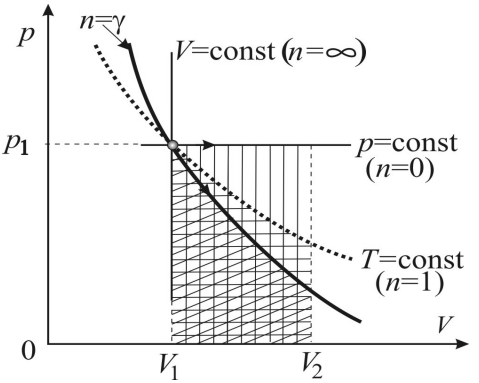


Рис. 15.3. Работа газа при расширении от объема V_1 до объема V_2 численно равна площади, отмеченной вертикальной штриховкой — для изобарического процесса, горизонтальной штриховкой — для изотермического процесса и косой штриховкой — для адиабатического процесса.

В первом случае, используя формулы (15.8) и (15.9), получаем:

$$Q_{12} = \Delta U_{12} + A_{12} = \nu T_1 \left[\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{n-1} - 1\right] \cdot \left(C_V - R/(n-1)\right),$$

во втором:

$$Q_{12} = \int_{T_1}^{T_2} \nu C \mathrm{d}T = \nu C(T_2 - T_1) = \nu T_1 \left[\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} - 1 \right] \cdot \left(C_V - \frac{R}{n-1} \right).$$

При выводе последнего соотношения использовано выражение для теплоемкости газа при политропическом процессе (14.21):

$$C = C_V \frac{n-\gamma}{n-1} = \frac{nC_V - C_p}{n-1} = \frac{nC_V - C_V - R}{n-1} = C_V - \frac{R}{n-1}.$$

Ответ: $\Delta U_{12} = \nu C_V T_1 \left[(V_1/V_2)^{n-1} - 1 \right]$,

$$A_{12} = \frac{\nu R T_1}{n-1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \right],$$

$$Q_{12} = \Delta U_{12} + A_{12} = \nu T_1 \left[\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} - 1 \right] \cdot \left(C_V - \frac{R}{n-1} \right).$$

Задача 15.2.2. Сжатие идеального газа гелия (He) происходит по закону $V = ap^{-1/2}$, где a =3 м^{3}Па$^{1/2}$ = const, от объема V_1=10 л до объема $V_2 = V_1/2$. Нагревается или охлаждается газ? Определить все составляющие энергетического баланса (ΔU_{12}, A_{12} и 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. 15.4). Как видно из рисунка, в данном процессе при сжатии газ нагревается.

Найдем аналитическую зависимость $T(V)$ в данном процессе.

Запишем систему уравнений:

$$\left.\begin{aligned} &\text{уравнение процесса:} \quad p = a^2/V^2, \\ &\text{уравнение состояния:} \quad pV = \nu RT. \end{aligned}\right\} \qquad (15.10)$$

Решая систему (15.10), получаем уравнение процесса в параметрах T–V:

$$T = \frac{a^2}{\nu R V}, \qquad (15.11)$$

которое подтверждает, что в процессе сжатия (уменьшения V) газ нагревается.

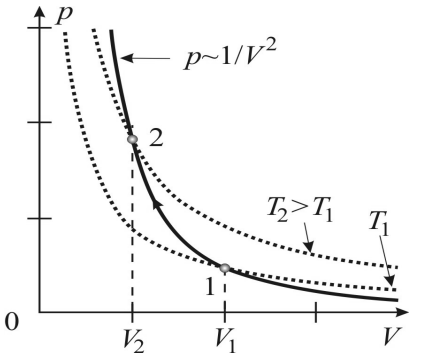


Рис. 15.4. Процесс сжатия гелия от объема V_1 до объема V_2 по закону $V = ap^{-1/2}$ и изотермы T_1 и T_2 для начального и конечного состояний.

Определим *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:

уравнение процесса $p_1 = a^2 / V_1^2$,

уравнение состояния $p_1 V_1 = \nu R T_1$,

получаем значения всех параметров начального состояния 1:

$$\left\{ p_1 = a^2 / V_1^2, \quad V_1, \quad T_1 = a^2 / (\nu R V_1) \right\}.$$

Из системы уравнений для конечного состояния:

уравнение процесса $p_2 = a^2 / V_2^2$,

уравнение состояния $p_2 V_2 = \nu R T_2$,

получаем неизвестные параметры конечного состояния 2:

$$\left\{ p_2 = a^2 / V_2^2, \quad V_2, \quad T_2 = a^2 / (\nu R V_2) \right\}.$$

Изменение *внутренней энергии* составляет:

$$\Delta U_{12} = \nu C_V (T_2 - T_1) = \frac{a^2 C_V}{R} \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) = \frac{3a^2}{2V_1} = 1350 \text{ Дж} > 0;$$

работа газа равна:

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p\,\mathrm{d}V = \int_{V_1}^{V_2} \frac{a^2 \mathrm{d}V}{V^2} = a^2\left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2}\right) = -\frac{a^2}{V_1} = -900 \text{ Дж} < 0\,;$$

теплоту определяем из первого начала термодинамики:

$$Q_{12} = \Delta U_{12} + A_{12} = \frac{a^2}{2V_1} = 450 \text{ Дж} > 0\,.$$

Ответ: газ нагревается; $\Delta U_{12} = \dfrac{3a^2}{2V_1} = 1350 \text{ Дж}$,

$$A_{12} = -\frac{a^2}{V_1} = -900 \text{ Дж}\,,\ Q_{12} = \frac{a^2}{2V_1} = 450 \text{ Дж}\,.$$

Задача 15.2.3. Объем идеального одноатомного газа увеличили в $\alpha = 1{,}5$ раза в политропическом процессе с молярной теплоемкостью $C = 2R$. Первоначально газ имел объем V_1 при давлении p_1. Во сколько раз изменилась температура газа? Какая работа была совершена газом в данном процессе?

Решение

Показатель политропы газа находим по формуле (14.22):

$$n = \frac{C - C_p}{C - C_V} = \frac{2R - 5R/2}{2R - 3R/2} = -1\,,$$

где учтено, что для одноатомного газа $C_V = 3R/2$ и $C_p = 5R/2$.

Из уравнения политропы в T–V-переменных

$$TV^{n-1} = \text{const}$$

получаем, что температура газа увеличилась в

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{n-1} = \alpha^2 = 2{,}25 \text{ раз.}$$

Зависимость давления от объема в данном процессе определяется из уравнения политропы в p-V-переменных:

$$pV^n = \text{const}$$

и начальных условий: $p = p_1 V / V_1$.

Работа газа равна:

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p\,\mathrm{d}V = \frac{p_1}{V_1}\int_{V_1}^{1,5V_1} V\,\mathrm{d}V = \frac{p_1}{2V_1}V^2\Big|_{V_1}^{1,5V_1} = \frac{5}{8}p_1V_1.$$

Ответ: температура газа увеличилась в $\alpha^2 = 2{,}25$ раз;

$$A_{12} = \frac{5}{8}p_1V_1.$$

Задача 15.2.4. Кислород в количестве $m = 24\,\text{г}$ участвует в процессе $p = p_0 + aV^2$, где $p_0 = 0{,}2\,\text{атм}$ и a — неизвестная положительная постоянная. В начальном состоянии газ имеет объем $V_1 = 5\,\text{л}$ и температуру $T_1 = 290\,\text{K}$, в конечном $V_2 = 2V_1$. Считая газ идеальным, определить все составляющие энергетического баланса: ΔU_{12}, A_{12} и Q_{12} в этом процессе.

Решение

Исследуемый процесс изображен на рис. 15.5. На рисунке изображены две изотермы, соответствующие температурам начального и конечного состояний. Так как при T_2 изотерма идет выше, газ в процессе расширения нагревается.

1) ***Определение знаков составляющих энергетического баланса.*** Так как $\Delta V > 0$, то $A_{12} > 0$ — газ совершает работу. Поскольку газ нагревается, то $\Delta U_{12} > 0$. Следовательно,

$$Q_{12} = \Delta U_{12} + A_{12} > 0,$$

т. е. газ получает теплоту.

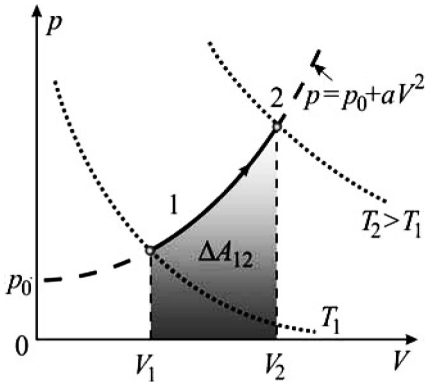


Рис. 15.5. Процесс $p = p_0 + aV^2$ расширения кислорода от объема V_1 до объема V_2 и изотермы T_1 и T_2 (пунктирные кривые) для начального 1 и конечного 2 состояний. Площадь под кривой процесса между вертикальными штриховыми линиями равна работе газа A_{12}.

Параметры газа в любой точке процесса удовлетворяют двум уравнениям:

$$\left.\begin{aligned} &\text{уравнение процесса}: \; p = p_0 + aV^2, \\ &\text{уравнение состояния}: \; pV = \nu RT. \end{aligned}\right\} \qquad (15.12)$$

Поэтому значение константы a в уравнении процесса может быть найдено подстановкой в систему (15.12) параметров начального состояния:

$$\left.\begin{aligned} p_1 &= p_0 + aV_1^2, \\ p_1V_1 &= \nu RT_1. \end{aligned}\right\} \qquad (15.13)$$

Решая систему (15.13), получаем:

$$a = \left(\nu R\frac{T_1}{V_1} - p_0\right)\frac{1}{V_1^2} = \frac{\nu RT_1 - p_0V_1}{V_1^3}. \qquad (15.14)$$

Параметры начального состояния составляют:

$$\left\{p_1 = \frac{1}{V_1}\nu RT_1, \quad V_1, \quad T_1\right\}. \qquad (15.15)$$

Параметры конечного состояния определяются с помощью системы (15.12):

$$\left.\begin{aligned} p_2 &= p_0 + aV_2^2, \\ p_2V_2 &= \nu RT_2. \end{aligned}\right\} \qquad (15.16)$$

Решая систему (15.16), с учетом (15.14) получаем:

$$\begin{aligned} p_2 &= p_0 + aV_2^2 = -3p_0 + \frac{4\nu RT_1}{V_1}, \\ V_2 &= 2V_1, \\ T_2 &= \frac{p_2V_2}{\nu R} = 8T_1 - 6\frac{p_0V_1}{\nu R}. \end{aligned} \qquad (15.17)$$

Определив параметры начального и конечного состояний, находим ***составляющие энергетического баланса***.

Изменение *внутренней энергии* составляет:

$$\Delta U_{12} = \nu C_V(T_2 - T_1) = \frac{5}{2}\nu R\left(8T_1 - 6\frac{p_0V_1}{\nu R} - T_1\right) =$$

$$= \frac{35}{2}\cdot\frac{m}{\mu}RT_1 - 15p_0V_1,$$

работа газа равна:

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V = \int_{V_1}^{V_2} \left(p_0 + aV^2\right)\mathrm{d}V = p_0\left(V_2 - V_1\right) + \frac{a}{3}\left(V_2^3 - V_1^3\right) =$$

$$= \frac{7m}{3\mu}RT_1 - \frac{4}{3}p_0V_1 ,$$

теплоту определяем из первого начала термодинамики:

$$Q_{12} = \Delta U_{12} + A_{12} = \frac{119m}{6\mu}RT_1 - \frac{49}{3}p_0V_1 .$$

Используя данные из условия задачи: $\mu = 32\cdot 10^{-3}$ кг/моль, $\nu = m/\mu = 0{,}75$ моль, $1\text{атм} = 1{,}013\cdot 10^5$ Па, $p_0 = 0{,}2$ атм $= 2\cdot 10^4$ Па, $V_1 = 5$ л $= 5\cdot 10^{-3}$ м^3, окончательно получаем:

$$\Delta U_{12} = \frac{35}{2}\cdot\frac{m}{\mu}RT_1 - 15p_0V_1 \approx 30{,}1 \text{ кДж};$$

$$A_{12} = \frac{7m}{3\mu}RT_1 - \frac{4}{3}p_0V_1 \approx 4{,}1 \text{ кДж};$$

$$Q_{12} = \Delta U_{12} + A_{12} \approx 34{,}2 \text{ кДж}.$$

Ответ: $\Delta U_{12} = \frac{35}{2}\cdot\frac{m}{\mu}RT_1 - 15p_0V_1 \approx 30{,}1$ кДж,

$$A_{12} = \frac{7m}{3\mu}RT_1 - \frac{4}{3}p_0V_1 \approx 4{,}1 \text{ кДж};$$

$$Q_{12} = \Delta U_{12} + A_{12} \approx 34{,}2 \text{ кДж}.$$

Задача 15.2.5. Один моль идеального газа, молярная теплоемкость C_V которого известна, совершает процесс по закону: $T = T_0 + \beta V$, где β и T_0 — постоянные. При расширении газа его объем увеличился от начального значения V_1 в n раз. Найти изменение внутренней энергии газа и совершенную им при расширении работу.

Решение

Температура газа изменилась на

$$\Delta T = T_2 - T_1 = \left(T_0 + \beta V_2\right) - \left(T_0 + \beta V_1\right) = \beta(n-1)V_1 .$$

При этом изменение внутренней энергии газа составило:

$$\Delta U = C_V (T_2 - T_1) = \beta C_V (n-1) V_1 .$$

Давление газа изменяется по закону:

$$p = RT / V = R(T_0 + \beta V) / V .$$

Совершенная газом работа равна:

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p \mathrm{d}V = R \int_{V_1}^{nV_1} \frac{T_0 + \beta V}{V} \mathrm{d}V = R\left(T_0 \ln n + \beta (n-1) V_1\right).$$

Ответ: $A_{12} = R\left(T_0 \ln n + \beta (n-1) V_1\right)$.

Задача 15.2.6. В ходе некоторого процесса температурная зависимость молярной теплоемкости идеального газа имеет вид: $C(T) = C_V + \alpha RT$, где α — постоянная. Найти работу, совершаемую одним молем газа при его нагревании от температуры T_1 до температуры T_2.

Решение

Записав первое начало термодинамики

$$\delta Q = \mathrm{d}U + \delta A ,$$

для элементарной работы в процессе нагревания одного моля газа получаем:

$$\delta A = \delta Q - \mathrm{d}U .$$

Поскольку задана молярная теплоемкость газа $C = \delta Q / \mathrm{d}T$, то элементарное количество тепла, полученного молем газа, равно:

$$\delta Q = C(T)\, \mathrm{d}T ,$$

а малое изменение его внутренней энергии

$$\mathrm{d}U = C_V \mathrm{d}T .$$

Учитывая заданную зависимость $C(T) = C_V + \alpha RT$, для элементарной работы одного моля газа получаем:

$$\delta A = \left[C(T) - C_V\right] \mathrm{d}T = \alpha RT \mathrm{d}T .$$

Следовательно, полная работа, совершенная газом при нагревании, составляет:

$$A_{12} = \alpha R \int_{T_1}^{T_2} T \mathrm{d}T = \alpha R\left(T_2^2 - T_1^2\right) / 2 .$$

Ответ: $A_{12} = \alpha R\left(T_2^2 - T_1^2\right)/2$.

Задача 15.2.7. Идеальный газ находится в левой половине цилиндра и отделяется от его открытого торца поршнем с прикрепленной к нему пружиной (рис. 15.6). Давление вне цилиндра постоянно и равно p_0. В начальном состоянии пружина не растянута, при этом объем газа в цилиндре равен V_0. Газ начинают медленно нагревать через левый торец цилиндра. Боковые стенки и поршень теплоизолированы. Является ли процесс, происходящий при повышении температуры газа, политропическим?

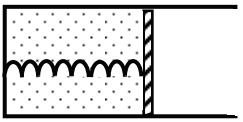


Рис. 15.6. Цилиндр с поршнем с прикрепленной пружинкой.

Решение

Если при изменении температуры газа его объем увеличится на $\Delta V = Sx$, где S — площадь поршня, x — его сдвиг от начального положения, то пружина растянется, и на поршень будут действовать сила со стороны пружины, сила внешнего давления и сила давления со стороны газа. При равновесном квазистатическом процессе эти силы в сумме равны нулю, поэтому давление газа в процессе нагрева будет равно:

$$p = p_0 + kx / S,$$

где k — жесткость пружины. При этом газ будет иметь объем

$$V = V_0 + Sx.$$

Исключая из этих уравнений x, находим уравнение процесса:

$$\frac{p - p_0}{V - V_0} = \text{const}. \qquad (15.18)$$

Поскольку уравнение (15.18) не сводится к уравнению политропического процесса

$$pV^n = \text{const},$$

процесс расширения газа, происходящий при его нагреве, не является политропическим.

Ответ: процесс не является политропическим.

Задача 15.2.8. Теплоизолированный цилиндрический сосуд расположен горизонтально и разделен гладким теплопроводящим поршнем на две равные части. Длина цилиндра $2l$, площадь сечения S (рис. 15.7). В обеих частях цилиндра при температуре T_0 находится по ν молей идеального газа, показатель адиабаты которого

γ. Поршень начинают медленно перемещать. Найти зависимость $T(x)$ температуры газа от координаты поршня x, отсчитываемой от левого торца цилиндра. Считать, что сила трения между поршнем и стенками цилиндра отсутствует.

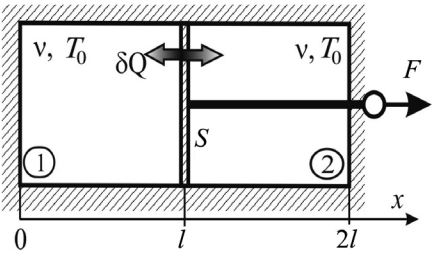


Рис. 15.7. Цилиндрический теплоизолированный сосуд, разделенный поршнем на две части.

Решение

Обозначим давление в левой части цилиндра p_1, а в правой — p_2. Для перемещения поршня надо приложить силу

$$F = (p_2 - p_1)S .$$

Поскольку по условию задачи сила трения отсутствует, работа внешней силы по перемещению поршня на dx равна:

$$\delta A_F = F\mathrm{d}x = (p_2 - p_1)S\mathrm{d}x . \qquad (15.19)$$

Так как поршень проводит тепло, температура газа T в двух частях цилиндра одинакова, поэтому, согласно уравнению состояния идеального газа $pV = \nu RT$, для газа в правой и левой частях цилиндра можно записать:

$$p_1 Sx = \nu RT ; \quad p_2 S(2l - x) = \nu RT ,$$

где ν — число молей газа в каждой части цилиндра.

Отсюда находим разность давлений газа:

$$p_2 - p_1 = \nu \frac{RT}{S}\left(\frac{1}{2l - x} - \frac{1}{x}\right). \qquad (15.20)$$

При квазистатическом равномерном перемещении поршня работа внешней силы равна взятой с обратным знаком работе, совершаемой газом:

$$\delta A = -\delta A_F . \qquad (15.21)$$

Поскольку цилиндр теплоизолирован, $\delta Q = 0$ и работа газа при перемещении поршня составляет:

$$\delta A = -\mathrm{d}U = -2\nu C_V \mathrm{d}T . \qquad (15.22)$$

Из соотношения (15.21) с учетом (15.19), (15.20) и (15.22) получаем уравнение:

$$\nu RT\left(\frac{1}{2l-x}-\frac{1}{x}\right)\mathrm{d}x = 2\nu C_V\,\mathrm{d}T\,. \qquad (15.23)$$

Разделяя в (15.23) переменные и интегрируя, получаем:

$$\int_l^x R\left(\frac{1}{2l-x}-\frac{1}{x}\right)\mathrm{d}x = 2C_V\int_{T_0}^{T}\frac{\mathrm{d}T}{T}\,;$$

$$R\ln\frac{l^2}{x(2l-x)} = 2C_V\ln\frac{T}{T_0}\,. \qquad (15.24)$$

Учитывая, что $C_V = \dfrac{R}{\gamma-1}$, потенцируя (15.24), находим зависимость $T(x)$:

$$T(x) = T_0\,\frac{l^{\gamma-1}}{\left[x\,(2l-x)\right]^{(\gamma-1)/2}}\,. \qquad (15.25)$$

Полученная зависимость $T(x)$ представлена на рис. 15.8.

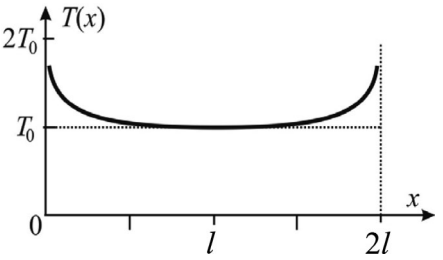


Рис. 15.8. Зависимость температуры газа T от координаты поршня x.

Ответ: $T(x) = T_0\,\dfrac{l^{\gamma-1}}{\left[x\,(2l-x)\right]^{(\gamma-1)/2}}$.

15.3. Задачи для самостоятельного решения

Задача 15.3.1. Оценить внутреннюю энергию воздуха в комнате, имеющей размеры $(5\times4\times2,5)\,\text{м}^3$. Давление атмосферное. Воздух считать смесью идеальных газов с показателем адиабаты $\gamma = 1{,}4$.

Ответ: $U = \dfrac{pV}{\gamma-1} = 12{,}5\,\text{МДж}$.

Задача 15.3.2. 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 газа $\gamma = 1{,}31$.

Ответ: $Q = \Delta U = -\dfrac{pV(T_2 - T_1)}{T_1(\gamma - 1)} \approx -1{,}3$ кДж .

Задача 15.3.3. 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: $\Delta Q = \dfrac{\nu R T_1}{\alpha(\gamma - 1)}\left[(\gamma - 1)\ln\alpha - \gamma(\alpha - 1)\right]$.

Задача 15.3.4. Изобразить графически на p-V-диаграмме процессы в идеальном газе: *а*) $p = p_0 + a/V^3$, *б*) $p = p_0 e^{-aV^2}$. Определить максимально возможные температуры в этих процессах. В уравнениях процессов p_0 и a — положительные постоянные, V — объем одного моля газа.

Ответ: *а*) $T = \dfrac{3}{R}\left(\dfrac{ap_0^2}{4}\right)^{1/3}$, *б*) $T = \dfrac{p_0}{R\sqrt{2ae}}$.

Задача 15.3.5. 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: $\gamma = \dfrac{Q}{Q - R(T_2 - T_1)m/M} \approx 1{,}42$.

Задача 15.3.6. Температурная зависимость молярной теплоемкости идеального газа с показателем адиабаты γ в некотором процессе имеет вид: $C(T) = \beta R/T$. Найти работу, совершаемую одним молем газа при его нагревании от температуры T_1 до температуры T_2.

Ответ: $A_{12} = R\left[\beta \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - \frac{T_2 - T_1}{\gamma - 1}\right]$.

Задача 15.3.7. В теплоизолированном цилиндрическом сосуде длиной *2l* и площадью основания Σ может свободно перемещаться легкий теплоизолирующий поршень. Первоначально поршень находится в центре сосуда (рис. 15.9), 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). Определить зависимости температуры газа в обеих частях сосуда и его теплоемкости от координаты поршня *x* (см. рис. 15.9). Показатель адиабаты газа равен γ.

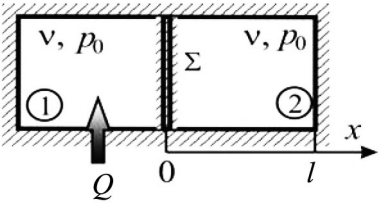


Рис. 15.9. Теплоизолированный цилиндрический сосуд длиной 2ℓ с площадью основания Σ с поршнем.

Ответ: $T_1 = \frac{p_0 l^\gamma \Sigma}{\nu R} \cdot \frac{(l+x)}{(l-x)^\gamma}$, $T_2 = \frac{p_0 l^\gamma \Sigma}{\nu R} \cdot \frac{1}{(l-x)^{\gamma-1}}$,

$$C_1 = \nu R \frac{2\gamma}{\left[\gamma^2 - 1 + (\gamma-1)^2 x/l\right]},\ C_2 = 0.$$

Задача 15.3.8. В цилиндрическом сосуде, открытом с одного конца, под поршнем находятся ν молей идеального газа (рис. 15.10). 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?

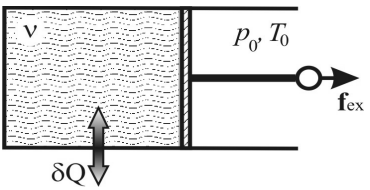


Рис. 15.10. Открытый с одного конца цилиндрический сосуд с поршнем.

Ответ: $\Delta A_{ex} = \int_{V_0}^{aV_0} (p_0 - p)\,dV = \nu R T_0 (a - 1 - \ln a)$.

Задача 15.3.9. Цилиндрический сосуд расположен горизонтально и разделен поршнем на два равных объема. Длина цилиндра $2l$, площадь сечения Σ (рис. 15.11). 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. Найти работу внешней силы A_{ex} как функцию координаты поршня x. Трением поршня о стенки цилиндра пренебречь.

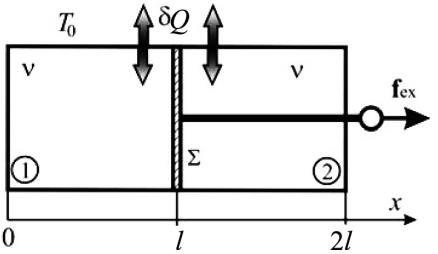


Рис. 15.11. Цилиндрический сосуд, разделенный поршнем на два равных объема.

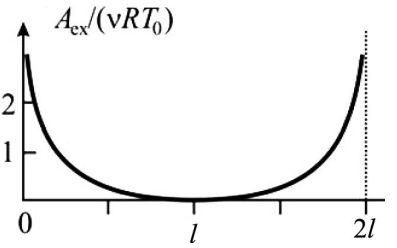


Рис. 15.12. Зависимость работы внешней силы A_{ex} от координаты поршня x.

Ответ: $A_{ex}(x) = -\nu RT_0 \ln\left[\dfrac{x(2l-x)}{l^2}\right]$ (см. рис. 15.12).

Задача 15.3.10. Большой сосуд имеет открытое горлышко в виде узкой вертикальной цилиндрической трубки, в которую вставлен поршень, способный перемещаться вдоль трубки без трения (рис. 15.13). 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***). Найти зависимость $\gamma(\tau)$. Процесс в газе считать адиабатическим.

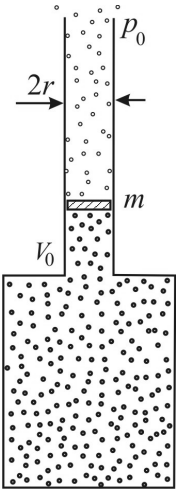


Рис. 15.13. Большой сосуд с узкой вертикальной цилиндрической трубкой.

Ответ: $\gamma = \dfrac{4V_0 m}{p_0 \tau^2 r^4}$.

Глава 16

ЦИКЛИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ. ОБРАТИМЫЕ ЦИКЛЫ. КПД ЦИКЛОВ

16.1. Теоретический материал

Циклический процесс (круговой цикл) — процесс, в результате которого термодинамическая система (рабочее вещество), пройдя ряд состояний, возвращается в исходное. Циклический процесс рассматривается для постоянного количества рабочего вещества.

Цикл изображается на диаграммах процессов замкнутой кривой.

Обратимым процессом называется такое изменение состояния системы, которое, будучи проведено в обратном направлении, возвращает систему в исходное состояние так, что она проходит через те же состояния, что и в прямом процессе, но в обратной последовательности, а состояние окружающей систему среды при этом остается неизменным. Обратимый процесс должен протекать столь медленно, чтобы его можно было рассматривать как непрерывный ряд равновесных состояний, то есть обратимый процесс является *квазистатическим*.

Рассмотрим **изменение составляющих энергетического баланса в ходе циклического процесса**.

Так как внутренняя энергия является функцией состояния, то ее изменение за цикл равно нулю:

$$\oint \mathrm{d}U = 0\,. \tag{16.1}$$

С учетом этого согласно первому началу термодинамики вся работа, совершенная за цикл системой (или над системой), равна количеству теплоты, которое поступило в систему (или было отдано системой):

$$\oint \delta Q = \oint \delta A. \tag{16.2}$$

Знаки теплоты и работы на участках циклического процесса. Знак (+) у теплоты Q ставится, если рабочее вещество получает теплоту, а знак (–) — если рабочее вещество отдает

теплоту. При решении задач теплоту, получаемую системой, обозначают Q^+, а отдаваемую — Q^-.

Работа системы положительна, если система сама совершает работу, и отрицательна, когда совершается внешняя работа над системой. В этом случае она равна по модулю внешней работе над рабочим телом.

Эффективность тепловой машины, работающей по произвольному циклу, можно определить как отношение «полезного результата» («пользы») к затраченным средствам, выраженным в энергетических единицах (джоулях):

$$\eta = \frac{\text{польза (результат) [Дж]}}{\text{затраты [Дж]}}.$$

Различают *три типа машин,* использующих в своей работе теплоту: ***тепловой двигатель*** (тепловая машина), ***холодильная машина*** и ***тепловой насос***.

В случае ***теплового двигателя*** к затраченным средствам относится тепло, получаемое рабочим веществом от нагревателя Q^+ («затраты») для производства работы («пользы»). Для характеристики эффективности теплового двигателя вводится ***коэффициент полезного действия*** **(КПД)**, который равен

$$\eta_{\text{тд}} = \frac{\oint \delta A}{Q^+}. \qquad (16.3)$$

С использованием связи $\oint \delta Q = \oint \delta A$ с учетом того, что за цикл рабочее тело как получает, так и отдает тепло, формула (16.3) преобразуется к виду:

$$\eta_{\text{тд}} = \frac{\oint \delta A}{Q^+} = \frac{\oint \delta Q}{Q^+} = \frac{Q^+ + Q^-}{Q^+} = 1 - \frac{|Q^-|}{Q^+}. \qquad (16.4)$$

В ***холодильной машине*** используется внешняя работа для отвода теплоты от холодильника и тем самым понижения его температуры. В этом случае целью («пользой») является теплота $Q^+_{\text{хм}}$, отбираемая рабочим телом у холодильника. ***Эффективность холодильной машины*** (***холодильный коэффициент***) равна:

$$\eta_{\text{х}} = \frac{Q^+_{\text{хм}}}{\left|\oint \delta A\right|}. \qquad (16.5)$$

Работа берется по модулю, так как эффективность считается положительной величиной, а $\oint \delta A < 0$, поскольку работа совершается внешними силами над рабочим веществом.

Используя связь $\oint \delta Q = \oint \delta A$ и $Q = Q^{+} + Q^{-}$, получаем:

$$\eta_{\text{х}} = \frac{Q^{+}_{\text{хм}}}{\left|\oint \delta A\right|} = \frac{Q^{+}_{\text{хм}}}{\left|Q^{+}_{\text{хм}} + Q^{-}_{\text{хм}}\right|} = \frac{1}{\left|1 + Q^{-}_{\text{хм}} / Q^{+}_{\text{хм}}\right|}. \qquad (16.6)$$

В ***тепловом насосе*** для передачи тепла от рабочего тела к нагревателю и повышения температуры нагревателя совершается работа внешних сил. В этом случае целью («пользой») является теплота $Q^{-}_{\text{тн}}$, отдаваемая рабочим телом нагревателю. ***Эффективность теплового насоса*** равна:

$$\eta_{\text{тн}} = \frac{\left|Q^{-}_{\text{тн}}\right|}{\left|\oint \delta A\right|} = \frac{Q^{-}_{\text{тн}}}{\oint \delta A}. \qquad (16.7)$$

Поскольку и $Q^{-}_{\text{тн}} < 0$ и $\oint \delta A < 0$, то знаки модулей можно опустить.

Используя связь $\oint \delta Q = \oint \delta A$ и $Q = Q^{+} + Q^{-}$, получаем:

$$\eta_{\text{тн}} = \frac{Q^{-}_{\text{тн}}}{\oint A} = \frac{Q^{-}_{\text{тн}}}{Q^{+}_{\text{тн}} + Q^{-}_{\text{тн}}} = \frac{1}{1 + Q^{+}_{\text{тн}} / Q^{-}_{\text{тн}}}. \qquad (16.8)$$

Если процесс ($i \to k$) идет в обратном направлении ($k \to i$), то для обратимых процессов меняется знак для всех составляющих энергетического баланса. Поэтому можно связать эффективность холодильной машины с КПД теплового двигателя, работающего по тому же циклу, сделав в $\eta_{\text{х}}$ (16.6) замену $Q^{+}_{\text{хм}} \to Q^{-}_{\text{тд}}$ и $Q^{-}_{\text{хм}} \to Q^{+}_{\text{тд}}$. В результате получим:

$$\eta_{\text{х}} = \frac{1}{\left|1 + \dfrac{Q^{+}_{\text{тд}}}{Q^{-}_{\text{тд}}}\right|} = \frac{1}{\left|1 + \dfrac{1}{(\eta_{\text{тд}} - 1)}\right|} = \frac{1}{\eta_{\text{тд}}} - 1. \qquad (16.9)$$

Аналогично, заменяя $Q^{+}_{\text{тн}} \to Q^{-}_{\text{тд}}$ и $Q^{-}_{\text{тн}} \to Q^{+}_{\text{тд}}$, выражаем $\eta_{\text{тн}}$:

$$\eta_{\text{тн}} = \frac{1}{1 + Q^{+}_{\text{тн}} / Q^{-}_{\text{тн}}} = \frac{1}{1 + \left(\eta_{\text{тд}} - 1\right)} = \frac{1}{\eta_{\text{тд}}}. \qquad (16.10)$$

Определение работы за цикл с помощью *p–V*-диаграмм. С помощью ***p–V*-диаграмм** удобно вычислять работу за цикл, которая численно равна площади, ограниченной циклическим процессом на *p–V*-диаграмме.

По направлению обхода цикла на *p–V*-диаграмме также удобно определять знак работы и тип тепловой машины.

Цикл Карно играет особую роль среди других циклов. Обычно с его КПД сравнивают эффективности других тепловых машин, работающих в таком же температурном диапазоне.

Обратимый ***цикл Карно*** состоит из двух адиабат и двух изотерм с температурами $T_{\max}$ (температура *нагревателя*) и $T_{\min}$ (температура *холодильника*).

КПД теплового двигателя, работающего по обратимому циклу Карно, зависит только от отношения минимальной и максимальной температур в цикле:

$$\eta_{\text{тдК}} = 1 - \frac{T_{\min}}{T_{\max}}. \qquad (16.11)$$

Теоремы Карно

Первая теорема Карно. КПД тепловой машины, работающей по циклу Карно, зависит только от температур нагревателя и холодильника и не зависит от свойств рабочего вещества, с помощью которого этот цикл осуществляется, и от устройства машины.

Вторая теорема Карно. КПД необратимой машины Карно не может быть больше КПД идеальной машины, работающей по обратимому циклу Карно, при тех же самых температурах нагревателя и холодильника.

Существует еще одна особенность цикла Карно. Обратимый цикл Карно имеет наибольший КПД по сравнению с любыми обратимыми циклами, в которых наибольшая и наименьшая температуры равны соответственно температурам нагревателя и холодильника в цикле Карно. Это утверждение можно было бы назвать **третьей теоремой Карно**.

Теоретически максимальный КПД достигается, если тепловой двигатель работает по циклу Карно (рис. 16.1 *а*). Практически же, из-за малой разницы в наклонах изотерм и адиабат цикл Карно оказывается неэффективным. В поршневых двигателях внутреннего сгорания (рис. 16.1 *б*, *в*) изотермы заменяются на изохоры и (или) изобары. *Отдача теплоты* во всех двигателях

внутреннего сгорания происходит в изохорическом процессе. При этом циклы различаются по типу процесса, в котором *теплота подводится*.

Примерами таких циклов являются:

1) ***цикл Отто*** с подводом теплоты по изохоре (в карбюраторных двигателях, рис. 16.1 *б*);

2) ***цикл Дизеля*** с подводом теплоты по изобаре (в двигателях с внутренним процессом смесеобразования, или *дизелях***,** рис. 16.1 *в*).

3) ***циклы смешанного типа***, когда часть тепла к газу подводится изохорически, а часть передается при $p = \text{const}$ (для дизелей) или $V = \text{const}$ (для карбюраторных двигателей).

Следует заметить, что в реальных двигателях рабочее вещество участвует, строго говоря, в незамкнутом процессе. Однако теоретические расчеты для замкнутых циклов позволяют исследовать влияние различных факторов на эффективность работы тепловых машин.

16.2. Задачи с решениями

Задача 16.2.1. Тепловая машина 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. 16.2). Рабочее тело — идеальный газ. Определить КПД такой машины.

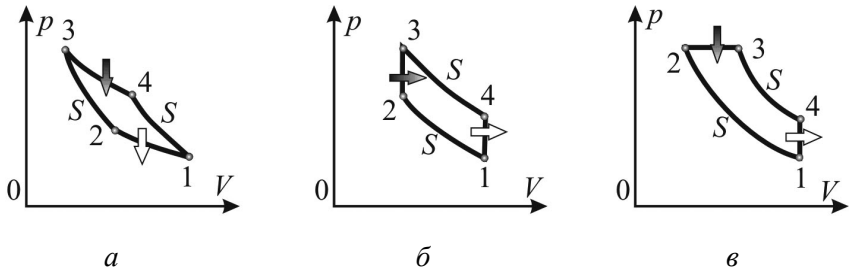


Рис. 16.1. Графическое сравнение цикла Карно (*а*) с циклами Отто (*б*) и Дизеля (*в*), заданными на *p–V*-диаграммах. Максимальная и минимальная температуры во всех циклах приняты одинаковыми. Буквой *S* на рисунках обозначены адиабаты.

Решение

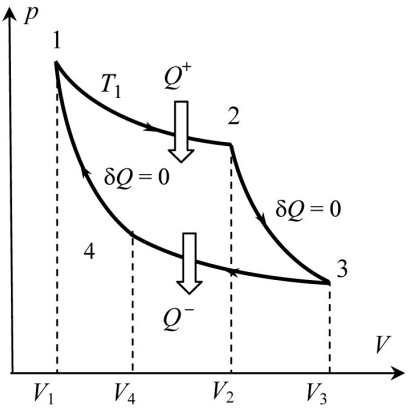


Рис. 16.2. Цикл Карно.

1) Вначале определим тип тепловой машины, изобразив цикл на *p–V*-диаграмме. 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 $\int_1^2 p\mathrm{d}V + \int_2^3 p\mathrm{d}V > 0$ больше модуля отрицательной работы $\int\limits_3^4 p\mathrm{d}V + \int\limits_4^1 p\mathrm{d}V < 0$, то $\oint p\mathrm{d}V > 0$, т. е. в процессе передачи теплоты от нагревателя к холодильнику рабочее тело совершает полезную работу. Следовательно, система работает как *тепловой двигатель.*

2) Определим *знаки теплоты* на каждом участке циклического процесса.

Для адиабатических процессов 2–3 и 4–1 количество теплоты равно нулю: $Q_{23} = Q_{41} = 0$.

Для изотермических процессов 1-2 и 3-4 изменение внутренней энергии газа $\Delta U = 0$, поэтому $Q_{12} = A_{12} > 0$ и $Q_{34} = A_{34} < 0$.

Приток (отток) теплоты Q_{ik} в (из) систему(ы) на соответствующем участке цикла показан на рис. 16.2 широкой стрелкой.

3). Вычислим составляющие энергетического баланса на каждом участке цикла.

Вычисление работы за цикл. Если на *p–V*-диаграмме циклический процесс изображается простой геометрической фигурой, то это значительно упрощает расчет работы, которая равна площади, ограниченной циклическим процессом на *p–V*-диаграмме.

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 (16.4), где $Q^+ = Q_{12}$, а $Q^- = Q_{34}$.

Процессы 1–2 и 3–4 изотермические, поэтому

$$Q_{ik} = \Delta A_{ik} = \nu RT \ln \frac{V_k}{V_i}.$$

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, 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:

$$1 \to 2:\ T = T_1 = \text{const};$$

$$2 \to 3:\ T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1};$$

$$3 \to 4:\ T = T_2 = \text{const};$$

$$4 \to 1:\ T_2 V_4^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}.$$

Из полученной системы уравнений находим соотношение неизвестных объемов:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}. \qquad (16.12)$$

Соотношение (16.12) называют *условием замкнутости цикла Карно.*

Учитывая (16.12), вычисляем КПД теплового двигателя:

$$\eta_{\text{тд}} = 1 + \frac{Q^-}{Q^+} = 1 + \frac{Q_{34}}{Q_{12}} = 1 + \frac{\nu RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}}{\nu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \qquad (16.13)$$

Таким образом, КПД теплового двигателя, работающего по обратимому циклу Карно, зависит только от отношения минималь-

ной и максимальной температур в цикле:

$$\eta_{\text{тдК}} = 1 - T_{\min}/T_{\max}\,. \qquad (16.14)$$

***Ответ*:** $\eta_{\text{тдК}} = 1 - T_2/T_1$.

Задача 16.2.2. Циклический процесс над одним молем двухатомного идеального газа задается последовательностью состояний на *p–V*-диаграмме (рис. 16.3 *а*). 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 машины, работающей по такому циклу.

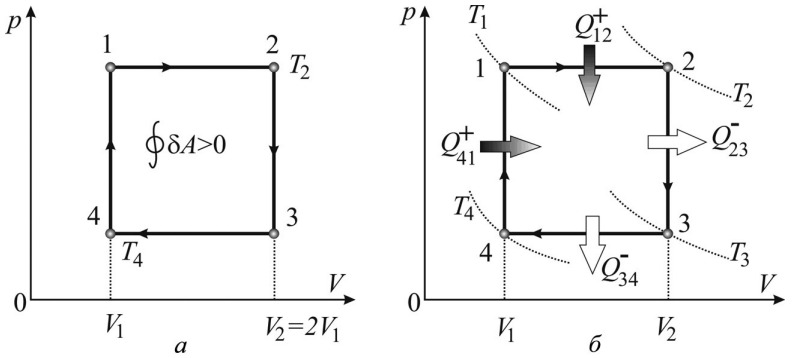


Рис. 16.3. Циклический процесс на *p–V*-диаграмме (*а*) и графическое определение знаков теплоты на отдельных участках цикла (*б*).

Решение

Поскольку в данном случае обход контура происходит по часовой стрелке и положительная работа $\int_1^2 p\mathrm{d}V > 0$ больше модуля отрицательной работы $\int_3^4 p\mathrm{d}V < 0$, то $\oint p\mathrm{d}V > 0$, т.е. рабочее тело совершает полезную работу в процессе передачи теплоты от нагревателя к холодильнику (рис. 16.3*а*). Следовательно, машина, работающая по данному циклу, является *тепловым двигателем*, поэтому КПД тепловой машины будем определять по формуле (16.3):

$$\eta_{\text{тд}} = \frac{\oint \delta A}{Q^{+}}\,.$$

В данной задаче циклический процесс на p–V-диаграмме изображается прямоугольником, площадь которого численно равна работе тепловой машины за цикл:

$$\oint \delta A = (p_1 - p_4)(V_2 - V_1) = (p_1 - p_4)V_1 =$$

$$= p_1V_1 - p_4V_1 = RT_1 - RT_4 . \quad (16.15)$$

Для оценки соотношения температур в цикле на рис. 16.3 *б* через точки цикла 1, 2, 3 и 4 проведены изотермы (их можно «провести» мысленно). Чем выше проходит изотерма, тем больше соответствующая ей температура. Так как температуры T_1 и T_3 не заданы непосредственно, их можно определить, воспользовавшись описанной в **задаче 16.2.1** процедурой. Из p, V, T выбираем параметры T и V. Уравнения всех процессов цикла для этой пары переменных имеют вид:

$$1\to2:\ \frac{T_1}{V_1} = \frac{T_2}{V_2};$$

$$2\to3:\ V_3 = V_2;$$

$$3\to4:\ \frac{T_3}{V_2} = \frac{T_4}{V_1};$$

$$4\to1:\ V_4 = V_1.$$

Из полученной системы уравнений находим неизвестные температуры:

$$T_1 = \frac{T_2}{2} \text{ и } T_3 = 2T_4 . \quad (16.16)$$

Таким образом, $\oint \delta A = RT_1 - RT_4 = R(T_2/2 - T_4)$. *Теплота* Q_{ik} на каждом участке цикла может быть определена из первого начала термодинамики. Однако, поскольку рассматриваемый цикл состоит из политропических процессов, теплоемкости в которых известны, наиболее короткий путь — вычисление Q_{ik} по определению теплоемкости. При вычислениях используем для двухатомного газа $C_V = \frac{5}{2}R,\ C_p = \frac{7}{2}R$.

$$Q_{12} = C_p\left(T_2 - T_1\right) = \frac{7}{2}R\left(T_2 - \frac{T_2}{2}\right) = \frac{7}{2}R \cdot \frac{T_2}{2} > 0,$$

$$Q_{23} = C_V\left(T_3 - T_2\right) = \frac{5}{2}R\left(2T_4 - T_2\right) < 0\,,$$

$$Q_{34} = C_p\left(T_4 - T_3\right) = \frac{7}{2}R\left(T_4 - 2T_4\right) = -\frac{7}{2}RT_4 < 0\,,$$

$$Q_{41} = C_V\left(T_1 - T_4\right) = \frac{5}{2}R\left(\frac{T_2}{2} - T_4\right) > 0\,.$$

Теплоту, получаемую (отдаваемую) газом на каждом участке цикла, удобно для решения задачи показывать стрелками на *p–V*-диаграмме (см. рис. 16.3 *б*). Как видно из вычислений, рабочее вещество получает тепло на участках 1–2 и 4-1 и отдает его на участках 2–3 и 3–4. Суммарное количество тепла, полученного тепловой машиной, равно:

$$Q^+ = Q_{12} + Q_{41} = C_p\frac{T_2}{2} + C_V\left(\frac{T_2}{2} - T_4\right) =$$

$$= \frac{5}{2}R\left(T_2 - T_4\right) + \frac{RT_2}{2}\,. \quad (16.17)$$

Таким образом, КПД тепловой машины равен:

$$\eta_{\text{тд}} = \frac{\oint \delta A}{Q^+} = \frac{R\left(\frac{T_2}{2} - T_4\right)}{\frac{5}{2}R\left(T_2 - T_4\right) + \frac{RT_2}{2}} = \frac{T_2 - 2T_4}{6T_2 - 5T_4}\,.$$

Ответ: $\eta_{\text{тд}} = \dfrac{T_2 - 2T_4}{6T_2 - 5T_4}$.

Задача 16.2.3. Тепловой двигатель Карно (см. рис. 16.4), имеющий КПД $\eta_К = 40\%$, начинают использовать как холодильную машину. Найти холодильный коэффициент (эффективность холодильной машины) и количество теплоты, которое эта машина за один цикл может забрать у холодильника (охлаждаемого тела), если совершаемая за каждый цикл внешняя механическая работа равна $A_{ex} = 200$ Дж.

Решение

Для того, чтобы от холодильника забиралась теплота, то есть рабочее тело получало теплоту на нижней ветви цикла (рис. 16.4), 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.

Так как цикл Карно обратим, холодильная машина забирает у холодильника столько же тепла, сколько отдает ему тепловая машина в прямом цикле, а $\left|\oint \delta A\right|$ не изменяется. Поэтому в

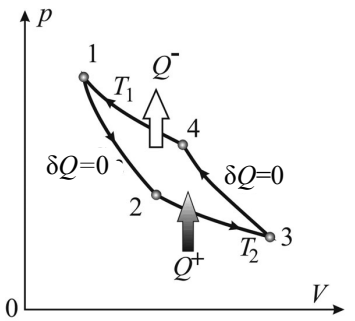


Рис. 16.4. Циклический процесс для холодильной машины, работающей по циклу Карно, изображенный на *p-V* диаграмме.

формуле (16.6) для эффективности холодильной машины $\eta_{\text{х}}$ делаем замену $Q^{+}_{\text{хм}} \to \left|Q^{-}_{\text{тд}}\right|$.

КПД тепловой машины, работающей по прямому циклу, равен $\eta_{\text{тд}} = \dfrac{\oint \delta A}{Q^{+}_{\text{тд}}}$, откуда $Q^{+}_{\text{тд}} = \dfrac{\oint \delta A}{\eta_{\text{тд}}}$. При этом

$$Q^{+}_{\text{хм}} = \left|Q^{-}_{\text{тд}}\right| = Q^{+}_{\text{тд}} - \oint \delta A = \oint \delta A \cdot \left(\frac{1}{\eta_{\text{тд}}} - 1\right) = \oint \delta A \cdot \frac{1-\eta_{\text{тд}}}{\eta_{\text{тд}}}.$$

Тогда для эффективности холодильной машины, работающей по циклу Карно, окончательно получаем:

$$\eta_{\text{х}} = \frac{Q^{+}_{\text{хм}}}{\left|\oint \delta A\right|} = \frac{1-\eta_{\text{К}}}{\eta_{\text{К}}} = \frac{1}{\eta_{\text{К}}} - 1. \qquad (16.18)$$

Подставляя данные задачи, находим численное значение:

$$\eta_{\text{х}} = \frac{1}{\eta_{\text{К}}} - 1 = \frac{1}{0{,}4} - 1 = 1{,}5.$$

Теплота, получаемая газом от холодильника, определяется из условия (16.18):

$$Q^{+} = A_{\text{ех}}\left(\frac{1}{\eta_{\text{К}}} - 1\right) = 200 \cdot 1{,}5 = 300 \text{ Дж}.$$

Замечание. Машина, работающая по рассмотренному циклу (рис. 16.4), не только отбирает теплоту от холодильника, но и передает некоторое количество теплоты нагревателю, то есть «накачивает» теплоту в нагреватель за счет внешней работы, следовательно, эта же машина может быть использована и как «тепловой насос». Эффективность теплового насоса равна (формула (16.8)):

$$\eta_{\text{тн}} = \frac{Q^{-}_{\text{тн}}}{\oint \delta A} = \frac{Q^{+}_{\text{тд}}}{\oint \delta A} = \frac{-A_{\text{ех}} / \eta_{\text{К}}}{-A_{\text{ех}}} = \frac{1}{\eta_{\text{К}}} = 2{,}5. \qquad (16.19)$$

Ответ: $\eta_{\text{х}} = \dfrac{1}{\eta_{\text{К}}} - 1 = 1{,}5$; $Q^{+} = A_{\text{ех}}\left(\dfrac{1}{\eta_{\text{К}}} - 1\right) = 300$ Дж.

Задача 16.2.4. В некоторой машине осуществляется замкнутый *цикл Стирлинга* (рис. 16.5 *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 машины.

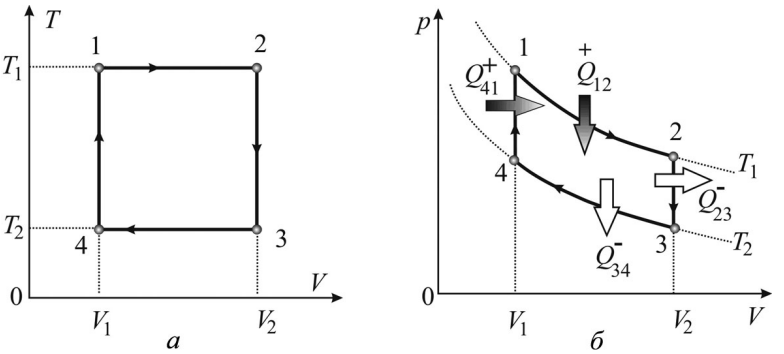


Рис. 16.5. Цикл Стирлинга на *T*-*V* (*а*) и *p*-*V* (*б*) диаграммах.

Решение

Представим заданный на *T*–*V* диаграмме цикл на *p*–*V*-диаграмме (рис. 16.5 *б*). Поскольку положительная работа

$A_{12} = \int\limits_1^2 p\mathrm{d}V > 0$ больше модуля отрицательной работы $A_{34} = \int\limits_3^4 p\mathrm{d}V < 0$, то $\oint \delta A = \oint p\mathrm{d}V > 0$ и данная машина является *тепловым двигателем.*

Для расчета КПД воспользуемся формулой (16.3).

При вычислении работы газа за цикл учтем, что на изохорических участках цикла работа равна нулю, а на изотермических участках работа идеального газа находится по формуле:

$$A_{ik} = \int\limits_{V_i}^{V_k} p\mathrm{d}V = \nu RT \ln\frac{V_k}{V_i},$$

где T — температура газа в изотермическом процессе.

Полная работа газа за цикл составляет:

$$\oint \delta A = A_{12} + A_{34} = \nu RT_1 \ln\frac{V_2}{V_1} + \nu RT_2 \ln\frac{V_1}{V_2} = \nu R\left(T_1 - T_2\right)\ln 3. \qquad (16.20)$$

Количества теплоты, получаемые (или отдаваемые) газом на изохорических участках 4-1 и 2-3, равны изменениям его внутренней энергии:

$$Q_{41} = \Delta U_{41} = \nu C_V\left(T_1 - T_4\right) > 0,$$
$$Q_{23} = \Delta U_{23} = \nu C_V\left(T_3 - T_2\right) < 0.$$

На изотермических участках цикла, где для идеального газа $\Delta U_{12} = \Delta U_{34} = 0$, количества теплоты, получаемые (или отдаваемые) газом, равны работе газа на соответствующих участках цикла:

$$Q_{12} = A_{12} = \nu RT_1 \ln\frac{V_2}{V_1} = \nu RT_1 \ln 3 > 0;$$

$$Q_{34} = A_{34} = \nu RT_2 \ln\frac{V_1}{V_2} = -\nu RT_2 \ln 3 < 0.$$

На рис. 16.5 *б* поступающие в систему и отдаваемые ею количества теплоты показаны стрелками.

Количество тепла, получаемое газом за цикл, равно:

$$Q^+ = Q_{12}^+ + Q_{41}^+ = \nu RT_1 \ln\frac{V_2}{V_1} + \nu C_V\left(T_1 - T_2\right) =$$
$$= \nu\left[RT_1 \ln 3 + C_V\left(T_1 - T_2\right)\right]. \qquad (16.21)$$

Учитывая, что для кислорода в указанном интервале

температур $C_V = 5R/2$, и используя (16.20) и (16.21), определяем КПД тепловой машины по формуле (16.3):

$$\eta_{\text{тд}} = \frac{\oint \delta A}{Q^+} = \frac{\nu R\left(T_1 - T_2\right)\ln 3}{\nu\left[RT_1 \ln 3 + C_V\left(T_1 - T_2\right)\right]} = \frac{2\ln 3\left(T_1 - T_2\right)}{2T_1 \ln 3 + 5\left(T_1 - T_2\right)}.$$

Убедимся, что полученное значение КПД меньше, чем КПД тепловой машины, работающей по циклу Карно в том же температурном интервале, $\eta_{\text{К}} = 1 - \dfrac{T_2}{T_1}$:

$$\eta = \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) \cdot \frac{2\ln 3}{2\ln 3 + 5\left(1 - T_2 / T_1\right)} < 1 - \frac{T_2}{T_1} = \eta_{\text{К}}.$$

Подстановка числовых данных дает:

$$\eta = \frac{2\ln 3(T_1 - T_2)}{\left[2T_1 \ln 3 + 5(T_1 - T_2)\right]} = \frac{2\ln 3(350 - 280)}{\left[2 \cdot 350 \ln 3 + 5(350 - 280)\right]} \approx 0{,}14.$$

Ответ: $\eta = \dfrac{2\ln 3(T_1 - T_2)}{\left[2T_1 \ln 3 + 5(T_1 - T_2)\right]} \approx 0{,}14$.

Задача 16.2.5. Определить КПД теплового двигателя, цикл которого представлен на рис. 16.6 *а*. Рабочее тело — идеальный газ с теплоемкостью C_V. Известны объемы $V_1 = 5$ л, $V_2 = 10$ л и отношение температур $T_2 / T_1 = \alpha = 2{,}5$.

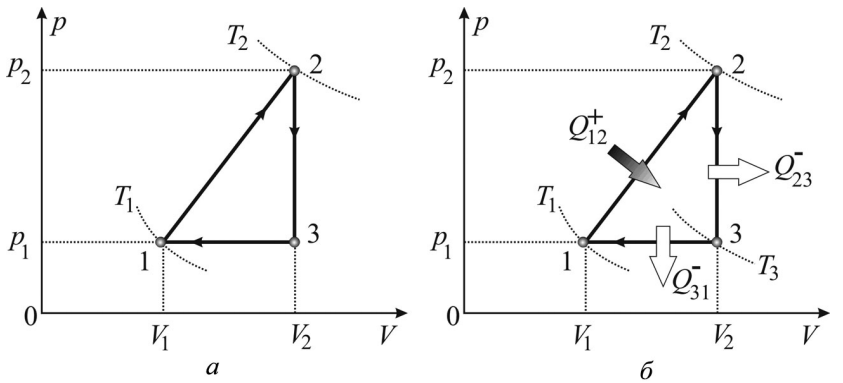


Рис. 16.6. Цикл теплового двигателя на *p–V*-диаграмме.

Решение

Так как КПД не зависит от массы рабочего тела, проведем расчет для одного моля газа.

На p–V-диаграмме циклический процесс имеет вид треугольника, что позволяет легко определить работу газа за цикл как площадь цикла на p–V-диаграмме, поэтому наиболее короткий путь вычисления КПД — по формуле (16.3): $\eta_{\text{тд}} = \dfrac{\oint \delta A}{Q^{+}}$.

Работа за цикл равна площади треугольника:

$$\oint \delta A = \frac{1}{2}(p_2 - p_1)(V_2 - V_1) = \frac{1}{2}R\left(\frac{T_2}{V_2} - \frac{T_1}{V_1}\right)\cdot(V_2 - V_1) =$$

$$= \frac{RT_1}{2}\left(\frac{\alpha}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right)(V_2 - V_1) = \frac{RT_1}{2}\left(\alpha\frac{V_1}{V_2} - 1\right)\left(\frac{V_2}{V_1} - 1\right). \quad (16.22)$$

Давления в формуле (16.22) выражены через известные температуры и объемы в соответствии с уравнением состояния идеального газа.

Для определения соотношения температур в процессах цикла проведем изотермы через точки цикла 1, 2 и 3. Видно, что в процессах 2–3 и 3–1 температура понижается, следовательно, внутренняя энергия газа уменьшается. Работа газа в процессе 2–3 равна нулю, а в процессе 3–1 отрицательна. В итоге с применением первого начала термодинамики можно заключить, что в процессах 2–3 и 3–1 газ отдает теплоту: $Q_{23} < 0$ и $Q_{31} < 0$.

В процессе 1–2 температура газа повышается, его внутренняя энергия увеличивается, а работа газа положительна, следовательно, в этом процессе газ получает тепло: $Q_{12} > 0$.

Поскольку процесс 1–2 не является политропическим, вычисляем Q_{12}^{+}, исходя из первого начала термодинамики:

$$Q_{12}^{+} = \Delta U_{12} + A_{12}. \quad (16.23)$$

В процессе 1–2 изменение внутренней энергии ΔU_{12} моля идеального газа определяется температурами начального и конечного состояний:

$$\Delta U_{12} = C_V(T_2 - T_1) = C_V T_1(\alpha - 1).$$

Работу в данном процессе удобно вычислить как площадь трапеции под отрезком 1→2:

$$A_{12} = \frac{1}{2}(p_2 + p_1)(V_2 - V_1) = \frac{R}{2}\left(\frac{T_2}{V_2} + \frac{T_1}{V_1}\right)(V_2 - V_1) =$$

$$= \frac{RT_1}{2}\left(\frac{\alpha V_1}{V_2} + 1\right)\left(\frac{V_2}{V_1} - 1\right). \quad (16.24)$$

Подставляя ΔU_{12} и A_{12} в формулу (16.23), получаем:

$$Q_{12}^{+} = \Delta U_{12} + A_{12} =$$

$$= C_V T_1(\alpha - 1) + \frac{RT_1}{2}\left(\alpha V_1/V_2 + 1\right)(V_2/V_1 - 1). \quad (16.25)$$

Используя (16.24) и (16.25), находим КПД цикла:

$$\eta_{\text{тд}} = \frac{\oint \delta A}{Q_{12}^{+}} = \frac{RT_1\left(\alpha V_1/V_2 - 1\right)\cdot\left(V_2/V_1 - 1\right)/2}{C_V T_1\left(\alpha - 1\right) + RT_1\left(\alpha V_1/V_2 + 1\right)\cdot\left(V_2/V_1 - 1\right)/2} =$$

$$= \frac{\left(\alpha V_1 - V_2\right)\left(V_2 - V_1\right)}{(\alpha - 1)V_1V_2C_V/R + \left(\alpha V_1 + V_2\right)\left(V_2 - V_1\right)}.$$

Для одноатомного газа $C_V = \dfrac{3R}{2}$ и $\eta \approx 0{,}04$.

Ответ: $\eta = \dfrac{\left(\alpha V_1 - V_2\right)\left(V_2 - V_1\right)}{(\alpha - 1)V_1V_2C_V/R + \left(\alpha V_1 + V_2\right)\left(V_2 - V_1\right)} \approx 0{,}04$.

Задача 16.2.6. Вычислить и сравнить КПД карбюраторного двигателя η_V и КПД дизеля η_p, если они имеют одинаковую максимальную температуру T_3 (рис. 16.7). Считать известными V_1, T_1, T_3 и T_4.

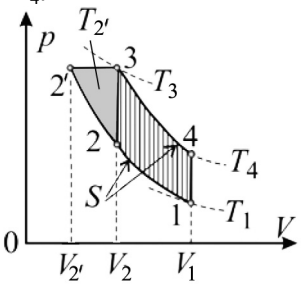


Рис. 16.7. Циклы карбюраторного двигателя (заштрихован) и дизеля (затемнен) на *p–V*-диаграмме при одинаковой максимальной температуре T_3.

Решение

Обозначим окончание адиабатического процесса цифрой 2 для карбюраторного двигателя (подвод теплоты по изохоре) и 2' — для дизельного (подвод теплоты по изобаре).

Вычислим КПД *карбюраторного двигателя*. Проведя систему изотерм, видим, что в процессе 2–3 температура повышается, следовательно, газ получает тепло (работа газа в этом процессе равна нулю), а в процессе 4–1 температура понижается, и газ отдает тепло. Используя определение теплоемкости, для теплоты на различных участках цикла имеем:

$$Q_{23}^{+} = C_V (T_3 - T_2), \quad Q_{41}^{-} = C_V (T_1 - T_4).$$

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:

$$\eta_V = 1 + \frac{Q_{41}^{-}}{Q_{23}^{+}} = 1 + \frac{C_V (T_1 - T_4)}{C_V \left(T_3 - \dfrac{T_1 T_3}{T_4} \right)} = 1 - \frac{T_4}{T_3}.$$

Аналогично, для теплоты на различных участках цикла *дизеля* получаем:

$$Q_{2'3}^{+} = C_p (T_3 - T_{2'}),$$

$$Q_{41}^{-} = C_V (T_1 - T_4).$$

Записывая последовательно уравнения процессов дизельного двигателя в T–V координатах, находим $T_{2'}$:

$$\left.\begin{aligned} T_1 V_1^{\gamma-1} &= T_{2'} V_{2'}^{\gamma-1} \\ T_{2'}/V_{2'} &= T_3/V_2 \\ T_3 V_2^{\gamma-1} &= T_4 V_1^{\gamma-1} \end{aligned}\right\} \Rightarrow \quad T_{2'} = T_3 \left(\frac{T_1}{T_4} \right)^{1/\gamma}.$$

Определяем КПД дизеля:

$$\eta_p = 1 + \frac{C_V(T_1 - T_4)}{C_p\left[T_3 - T_3(T_1/T_4)^{1/\gamma}\right]} = 1 - \frac{(T_4 - T_1)/T_3}{\gamma\left[1 - (T_1/T_4)^{1/\gamma}\right]}.$$

Сравним значения КПД при $T_1 = 300$ К, $T_3 = 1500$ К, $T_4 = 1000$ К и $\gamma = 1{,}4$:

$$\eta_V = 1 - \frac{T_4}{T_3} = 1 - \frac{1000}{1500} \approx 0{,}33,$$

$$\eta_p = 1 - \frac{(T_4 - T_1)/T_3}{\gamma\left[1 - (T_1/T_4)^{1/\gamma}\right]} = 1 - \frac{(1000 - 300)/1500}{1{,}4\left[1 - (300/1000)^{1/1{,}4}\right]} \approx 0{,}42.$$

Таким образом, при заданных условиях задачи КПД у дизельного двигателя больше, чем у карбюраторного: $\eta_p > \eta_V$.

Ответ: КПД дизеля $\eta_p = 1 - \dfrac{(T_4 - T_1)/T_3}{\gamma\left[1 - (T_1/T_4)^{1/\gamma}\right]}$,

КПД карбюраторного двигателя $\eta_V = 1 - T_4/T_3$, $\eta_p > \eta_V$.

Задача 16.2.7. Сравнить КПД карбюраторного двигателя и дизеля, если бы они работали с одинаковой степенью сжатия $\varepsilon = V_1/V_2$ и при одинаковом отношении температур $\tau = T_4/T_1$ (рис. 16.8).

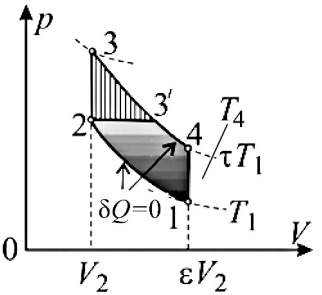


Рис. 16.8. Циклы карбюраторного двигателя (заштрихован) и дизеля (затемнен) на *p*-*V*-диаграмме при одинаковой степени сжатия V_1/V_2.

Решение

Обозначим состояние с максимальной температурой цифрой 3 для карбюраторного двигателя (подвод теплоты по изохоре) и 3' — для дизельного (подвод теплоты по изобаре).

Расчет КПД проведем по общей схеме, не опираясь на решение предыдущей **задачи 16.2.6**. 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:

$$\left.\begin{aligned} T_1 V_1^{\gamma-1} &= T_2 V_2^{\gamma-1}, \\ T_3 V_2^{\gamma-1} &= T_4 V_1^{\gamma-1}, \end{aligned}\right\} \Rightarrow \quad \begin{aligned} T_2 / T_1 &= (V_1/V_2)^{\gamma-1} = \varepsilon^{\gamma-1}, \\ T_3 / T_2 &= T_4/T_1 = \tau. \end{aligned}$$

Используя полученные результаты, преобразуем выражения для теплоты к виду:

$$Q_{23V}^{+} = C_V (T_3 - T_2) = C_V T_2 (\tau - 1) = C_V T_1 \varepsilon^{\gamma-1} (\tau - 1),$$

$$Q_{41}^{-} = C_V (T_1 - T_4) = C_V T_1 (1 - \tau)$$

и найдем КПД карбюраторного двигателя:

$$\eta_V = 1 + \frac{Q_{41}^{-}}{Q_{23}^{+}} = 1 - \varepsilon^{1-\gamma}.$$

Аналогично для дизеля получаем:

$$Q_{23'p}^{+} = C_p (T_{3'} - T_2),$$

$$Q_{41}^{-} = C_V (T_1 - T_4).$$

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: $T_2/T = \varepsilon^{\gamma-1}$. 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 $T_2/T_1 = \varepsilon^{\gamma-1}$, 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:

$$Q_{23'p}^{+} = C_p(T_{3'} - T_2) = C_p T_2(\tau^{1/\gamma} - 1) = C_p T_1 \varepsilon^{\gamma-1}\left(\tau^{1/\gamma} - 1\right),$$

$$Q_{41}^{-} = C_V(T_1 - T_4) = C_V T_1\left(1 - \tau\right).$$

КПД дизеля равен:

$$\eta_p = 1 + \frac{Q_{41}^{-}}{Q_{23'p}^{+}} = 1 - \frac{\tau - 1}{\gamma\varepsilon^{\gamma-1}\left[\tau^{1/\gamma} - 1\right]}.$$

Сравним КПД карбюраторного и дизельного двигателей при $T_4/T_1 = \tau = 3$, $V_1/V_2 = \varepsilon = 4$ и γ =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: $\eta_V > \eta_p$ (в отличие от соотношения в предыдущей задаче).

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 $\eta_p = 1 - \dfrac{\tau - 1}{\gamma\varepsilon^{\gamma-1}[\tau^{1/\gamma} - 1]}$,

КПД карбюраторного двигателя $\eta_V = 1 - \varepsilon^{1-\gamma}$, $\eta_V > \eta_p$.

Задача 16.2.8. Циклический процесс, совершаемый одним молем идеального одноатомного газа в качестве рабочего вещества тепловой машины, приведен на рис. 16.9 в координатах молярной

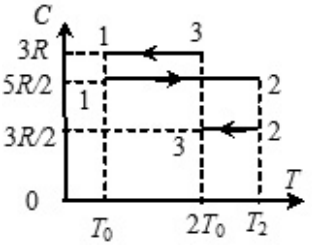


Рис. 16.9. Цикл на *C–T*-диаграмме.

теплоемкости C и температуры T. Известны значения теплоемкостей в процессах, указанных на рис. 16.9, и температура T_0 и $T_3 = 2T_0$ (температура T_2 не известна). Найти эффективность тепловой машины.

Решение

Для одноатомного газа

$$C_V = 3R/2\,,\;\; C_p = 5R/2\,.$$

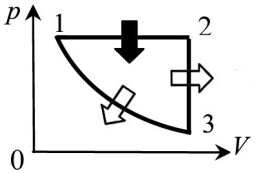


Рис. 16.10. Цикл на *p–V*-диаграмме.

Следовательно, процесс 2–3 — изохорический, 1–2 — изобарический, а 3–1 — политропический с показателем политропы

$$n = \frac{C - C_p}{C - C_V} = \frac{3R - 5R/2}{3R - 3R/2} = \frac{1}{3}\,.$$

Вид цикла на *p–V*-диаграмме представлен на рис. 16.10. Газ получает тепло на участке 1–2 и отдает его на участках 2–3 и 3–1. Количество теплоты, отдаваемой газом в политропическом процессе 3–1, вычисляем, зная теплоемкость газа в данном процессе:

$$Q_{31} = C(T_1 - T_3) = 3R(T_0 - 2T_0) = -3RT_0\,.$$

Количества теплоты, получаемой и отдаваемой газом за цикл, равны:

$$Q^+ = Q_{12} = C_p(T_2 - T_0) = 5R(T_2 - T_0)/2\,;$$

$$Q^- = Q_{23} + Q_{31} = C_V(2T_0 - T_2) + 3R(T_0 - 2T_0) = -3RT_2/2\,.$$

Температуру T_2 находим из уравнений процессов 1–2 и 3–1, записывая их в *T–V*-переменных:

$$1\text{–}2:\; V_2/T_2 = V_1/T_0 \;\rightarrow\; T_2 = T_0(V_2/V_1)\,;$$

$$3\text{–}1:\; T_0V_1^{-2/3} = 2T_0V_2^{-2/3} \;\rightarrow\; V_2/V_1 = 2^{3/2}\,,$$

откуда $T_2 = 2^{3/2}T_0$.

Так как

$$\oint \delta Q = Q^+ + Q^- = RT_0(2\sqrt{2} - 5/2) > 0\,,$$

тепловая машина является тепловым двигателем с КПД

$$\eta = 1 - \frac{\left|Q^-\right|}{Q^+} = 1 - \frac{6\sqrt{2}}{5(2\sqrt{2}-1)} \approx 0{,}067 .$$

Ответ: $\eta \approx 0{,}067$.

16.3. Задачи для самостоятельного решения

Задача 16.3.1. Холодопроизводительность холодильной установки $\delta Q^+/\mathrm{d}t = 1\cdot 10^6$ кДж/ч. Температура охлаждаемого помещения $t_2 = -20$ºС, окружающей среды $t_1 = +20$ºС. Определить минимально необходимую мощность N двигателя холодильной установки и максимально возможное значение холодильного коэффициента η_x (эффективности холодильной установки).

Ответ: $\eta_x = \dfrac{Q^+}{\left|\oint \delta A\right|} = \dfrac{1}{\eta_{\text{тд}}} = \dfrac{T_2}{T_1 - T_2} = \dfrac{253}{293-253} = 6{,}3$,

$$N = \frac{\mathrm{d}\left|\oint \delta A\right|}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\eta_{\text{х}}}\frac{\delta Q^+}{\mathrm{d}t} = \frac{T_1 - T_2}{T_2}\cdot\frac{\delta Q^+}{\mathrm{d}t} = 1{,}58\cdot 10^5\,\frac{\text{кДж}}{\text{час}} \approx 44\ \text{кВт} .$$

Задача 16.3.2. Холодильная установка работает по циклу Карно в интервале температур $t_1 = +10$ºС и $t_2 = -5$ºС. 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 $\Delta t = 2$ºС?

Ответ: $\Delta\eta_x = \eta_x'' - \eta_x' = \dfrac{-\Delta T(T_1 + T_2)}{(T_1 - T_2)^2 + 2\Delta T(T_1 - T_2)} = -3{,}9$,

$$\Delta N = N'' - N' = N'\left(\frac{\eta_x'}{\eta_x''} - 1\right) = \frac{N'\cdot\Delta T(T_1 + T_2)}{(T_1 - T_2)(T_2 - \Delta T)} = +2{,}8\ \text{кВт} .$$

Задача 16.3.3. Какую минимальную работу нужно совершить, чтобы при температуре окружающей среды $T_1 = 278$ К и давлении 1 атм заморозить $m = 100$ г воды при температуре $T_2 = 273$ К? При нормальных условиях молярная теплота плавления льда равна $L = 6{,}01$ кДж/моль .

Ответ: эффективность холодильной машины, работающей по циклу Карно: $\eta_x = T_2/(T_1 - T_2) = 10{,}9$; получаемая холодильником теплота $Q^+ = Lm/\mu = 3{,}3 \cdot 10^4$ Дж; работа $A_x = Q^+/\eta_x = 3{,}1 \cdot$ кДж.

Задача 16.3.4. 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.

Ответ: $\eta = \dfrac{T_1 - T_2}{T_1 + \dfrac{\gamma}{\gamma - 1} \cdot \dfrac{T_1 - T_2}{\ln(p_1/p_2)}}$.

Задача 16.3.5. 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: $\delta\eta_1 = \dfrac{B}{T_1}\delta T$, $\delta\eta_2 = \dfrac{B}{T_2}\delta T$, где $B = \dfrac{\gamma - 1}{\gamma} \cdot \dfrac{T_1 \ln T_1/T_2}{(T_1/T_2 - 1)^2 T_2}$; выгоднее понизить температуру T_2.

Задача 16.3.6. В двигателе внутреннего сгорания в качестве топлива используется октан (μ = 114,2 г/моль). Молярная теплота сгорания октана $L_{сгор}$ = 5474,4 кДж/моль. Рабочая температура цилиндра двигателя T_1 = 2000ºС, температура на выходе T_2 = 800ºС. 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 $A = \eta Q^+ = (1 - T_2/T_1)\, L_{сгор} m_0/\mu$ равна работе $A = m_A g h$ по поднятию автомобиля. Таким образом,

$$h = \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) \cdot \frac{L_{сгго} m_0}{\mu m_A g} \approx 1{,}7 \text{ км}.$$

Глава 17

ЭНТРОПИЯ. ВТОРОЕ И ТРЕТЬЕ НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ

17.1. Теоретический материал

Статистическое определение энтропии.

Термодинамическая вероятность Г (число микросостояний термодинамической системы, посредством которых реализуется заданное макросостояние) является одной из важнейших характеристик состояния системы. С термодинамической вероятностью Г связана еще одна характеристика системы — ***энтропия***.

Энтропией *S* термодинамической системы называется величина:

$$S = k_{\text{B}} \ln \Gamma, \tag{17.1}$$

где k_{B} — постоянная Больцмана.

Связь энтропии с термодинамической вероятностью Г 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 соответствует свое значение термодинамической вероятности Г, а, следовательно, и энтропии (17.1).

2. Энтропия — *мера разупорядоченности* системы. Она тем больше, чем больше Γ, то есть чем больше число доступных микросостояний системы и, тем самым, больше её разупорядоченность. Равновесное состояние — наиболее вероятное состояние, соответствующее максимуму термодинамической вероятности и максимуму энтропии.

3. В состоянии полной упорядоченности $\Gamma = 1$ 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. (17.1)) равна

$$S = S_1 + S_2, \qquad (17.2)$$

т.е. энтропия является *аддитивной* величиной.

5. **Второе начало термодинамики.**

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 в состояние с максимальным значением энтропии при заданных внешних условиях. В состоянии равновесия никакие макроскопические процессы в изолированной системе невозможны.

Энтропия *изолированной* системы не может уменьшаться (***закон неубывания энтропии***) — такова краткая формулировка второго начала термодинамики**.**

Таким образом, второе начало термодинамики определяет *направление самопроизвольных необратимых процессов*, для которых $\mathrm{d}S > 0$ (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.

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 телу более нагретому.

6. В ***обратимых процессах,*** т. е. процессах, проходящих через ряд равновесных состояний, энтропия (как и термодинамическая вероятность Г) может возрастать, убывать или оставаться неизменной.

В ***циклических процессах***

$$\oint \mathrm{d}S = 0\,. \qquad (17.3)$$

7. 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:

$$\Delta S = S_2 - S_1\,. \qquad (17.4)$$

8. Энтропия любой равновесной системы стремится к нулю при стремлении к нулю температуры:

$$S \underset{\text{при } T\to 0}{\to} 0\,.$$

Равенство нулю энтропии следует из *постулата Планка*: энтропия кристаллического вещества при абсолютном нуле температуры равна нулю, так как при этом Г = 1 (**третье начало термодинамики**).

Строго говоря, постулат справедлив только *для идеальных кристаллических тел*, не имеющих дефектов, примесей и т.п.

9. Единица измерения энтропии: $[S] = \text{Дж/К}$.

10. Первое и второе начала термодинамики имеют *границы применимости*. Нижняя граница связана с неприменимостью термодинамики к микросистемам. Сверху область применимости термодинамики ограничена системами галактических размеров, поскольку 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*:

$$\mathrm{d}S = \frac{\delta Q}{T}\,. \qquad (17.5)$$

Из (17.5) следует, что получаемая системой теплота δQ приводит к росту энтропии, а, следовательно, к увеличению степени беспорядка в системе.

Отношение $\delta Q/T$ называется элементарной ***приведенной теплотой***.

Из определения энтропии (17.5) следует также, что ***изоэнтропический процесс*** (процесс с постоянной энтропией $S = \text{const}$) — это обратимый адиабатический процесс ($\delta Q = 0$). Кривая, отображающая изоэнтропический процесс на *p-V*, *V-T*, *p-T* или *S-T* диаграмме, называется *изоэнтропой*.

Поскольку энтропия является функцией состояния, то изменение приведенной теплоты при *обратимом циклическом процессе* равно нулю:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \oint \mathrm{d}S = 0 \text{ — } \textbf{\textit{равенство Клаузиуса}}. \qquad (17.6)$$

Для циклического процесса, содержащего хотя бы один необратимый участок, суммарная приведенная теплота не положительна:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \le 0 \text{ — } \textit{неравенство Клаузиуса}. \qquad (17.7)$$

Таким образом, для *обратимого процесса* 1–2:

$$\frac{\delta Q}{T} = \mathrm{d}S, \qquad \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \mathrm{d}S = \Delta S_{12}, \qquad (17.8)$$

для *необратимого* (неравновесного, в том числе и самопроизвольного) процесса:

$$\frac{\delta Q_{\text{нр}}}{T} < \mathrm{d}S, \qquad \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{нр}}}{T} < \Delta S_{12} = S_2 - S_1, \qquad (17.9)$$

для *произвольного процесса*:

$$\frac{\delta Q}{T} \le \mathrm{d}S, \qquad \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \le \Delta S_{12}, \qquad (17.10)$$

Индекс «нр» означает, что данная величина относится к неравновесным процессам. Заметим, что в формуле (17.9) T — это температура нагревателя, передающего теплоту $\delta Q_{\text{нр}}$.

Согласно определению энтропии (17.5) и соотношению (17.10) первое начало термодинамики может быть записано в виде:

для *обратимых* процессов (***соотношение Гиббса***)

$$T\mathrm{d}S = \mathrm{d}U + \delta A. \qquad (17.11)$$

для *необратимых* процессов (для которых температура и давления относятся к внешней среде)

$$T\mathrm{d}S > \mathrm{d}U + \delta A_{\text{нр}}\,; \qquad (17.12)$$

для *произвольных* процессов

$$T\mathrm{d}S \geq \mathrm{d}U + \delta A\,. \qquad (17.13)$$

В табл. 17.1 представлены дифференциальные и интегральные формы записи первого и второго начал термодинамики для равновесных и неравновесных процессов.

Таблица. 17.1

Дифференциальные и интегральные формы записи I и II начал термодинамики для равновесных и неравновесных процессов

Процесс	**I начало термодинамики**	
	Дифференциальная форма	Интегральная форма
Равновесный	$\delta Q = \mathrm{d}U + \delta A$	$Q = \Delta U + A$
Неравновесный	$\delta Q_{\text{нр}} = \mathrm{d}U + \delta A_{\text{нр}}$	$Q_{\text{нр}} = \Delta U + A_{\text{нр}}$
	II начало термодинамики	
Равновесный	$\mathrm{d}S = \dfrac{\delta Q}{T}$	$\Delta S = \int\limits_1^2 \dfrac{\delta Q}{T}$
Неравновесный	$\mathrm{d}S > \dfrac{\delta Q_{\text{нр}}}{T}$	$\Delta S > \int\limits_1^2 \dfrac{\delta Q_{\text{нр}}}{T}$
Адиабатический равновесный	$\delta Q = 0$ $\mathrm{d}S = 0$	$\Delta S = 0$ → конечные состояния различны
Адиабатический неравновесный	$\delta Q = 0$ $\mathrm{d}S > 0$	$\Delta S > 0$ → конечные состояния различны
	Объединенный закон I+II начал термодинамики	
Равновесный	$T\mathrm{d}S = \mathrm{d}U + \delta A$	$\int\limits_1^2 T\mathrm{d}S = \Delta U + \int\limits_1^2 \delta A$
Неравновесный	$T\mathrm{d}S > \mathrm{d}U + \delta A_{\text{нр}}$	$\int\limits_1^2 T\mathrm{d}S > \Delta U + \int\limits_1^2 \delta A_{\text{нр}}$

Замечание. Если ***циклический процесс*** содержит хотя бы один *неравновесный* участок, то $\oint T\mathrm{d}S > \oint \delta A$. Заметим, что при этом справедливо равенство

$$\oint \delta Q_{\text{нр}} = \oint \delta A_{\text{нр}} .$$

Связь теплоемкости с энтропией. С изменением энтропии связана дифференциальная характеристика процессов — теплоемкость

$$C = \frac{T\mathrm{d}S}{\mathrm{d}T}, \tag{17.14}$$

в частности, изохорическая теплоемкость

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \tag{17.15}$$

и изобарическая теплоемкость

$$C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p . \tag{17.16}$$

Получив из экспериментов температурную зависимость теплоемкости $C(T)$, можно рассчитать абсолютное значение энтропии при любой температуре $S(T)$:

$$S(T) = S(0) + \int_0^T \frac{\delta Q}{T} = \int_0^T \frac{C(T)}{T}\mathrm{d}T , \tag{17.17}$$

где учтено, что $S(0) = 0$.

Энтропия идеального газа. Пусть ν молей идеального газа с изохорической молярной теплоемкостью C_V занимают объем V_1 при температуре T_1.

1). Найдем изменение энтропии газа при переходе его в состояние с параметрами (T, V). Используем термодинамическое определение энтропии $\mathrm{d}S = \dfrac{\delta Q}{T}$ с учетом первого начала термодинамики

$$T\mathrm{d}S = \nu C_V \mathrm{d}T + p\mathrm{d}V$$

и уравнения состояния идеального газа $p = \nu RT/V$, на основании которых получаем:

$$\mathrm{d}S(V,T,\nu)=\nu C_V\frac{\mathrm{d}T}{T}+\frac{p}{T}\mathrm{d}V=\nu C_V\frac{\mathrm{d}T}{T}+\nu R\frac{\mathrm{d}V}{V}. \qquad (17.18)$$

Для ν молей идеального газа при любом переходе из состояния с параметрами (T_1,V_1) в состояние с параметрами (T,V) *суммарное* (интегральное) *изменение энтропии* ΔS составляет:

$$\Delta S=S(T,V)-S(T_1,V_1)=\nu\left(R\ln\frac{V}{V_1}+C_V\ln\frac{T}{T_1}\right). \qquad (17.19)$$

Выражения (17.18) и (17.19) для изменения энтропии записаны в переменных (T, V). Используя уравнение состояния $pV=\nu RT$, можно преобразовать эти соотношения, записав их в других переменных.

2). Изменение энтропии идеального газа в переменных (p, V).

Взяв полный дифференциал обеих частей уравнения состояния идеального газа $pV=\nu RT$, получаем:

$$p\mathrm{d}V+V\mathrm{d}p=\nu R\mathrm{d}T. \qquad (17.20)$$

Подставляя $T=\dfrac{pV}{\nu R}$ и $\mathrm{d}T$ из выражения (17.20) в выражение (17.18), с учетом формулы Майера $C_p=C_V+R$ получаем:

$$\mathrm{d}S(p,V,\nu)=\nu C_V\frac{p\mathrm{d}V+V\mathrm{d}p}{pV}+\nu R\frac{\mathrm{d}V}{V}=\nu\left(C_p\frac{\mathrm{d}V}{V}+C_V\frac{\mathrm{d}p}{p}\right). \qquad (17.21)$$

Изменение энтропии ΔS газа при переходе из состояния с параметрами (p_1,V_1) в состояние с параметрами (p,V) составляет:

$$\Delta S=\nu\left(C_p\ln\frac{V}{V_1}+C_V\ln\frac{p}{p_1}\right). \qquad (17.22)$$

3). Изменение энтропии идеального газа в переменных (T, p).

Выражаем $\mathrm{d}V$ из уравнения (17.20) и вместе с $V=\dfrac{\nu RT}{p}$ подставляем в соотношение (17.18). В результате получаем:

$$\mathrm{d}S(T,p,\nu)=\nu C_V\frac{\mathrm{d}T}{T}+\frac{p}{\nu RT}\cdot\frac{\nu R\mathrm{d}T-V\mathrm{d}p}{p}=\nu\left(C_p\frac{\mathrm{d}T}{T}-R\frac{\mathrm{d}p}{p}\right). \qquad (17.23)$$

Изменение энтропии ΔS газа при переходе из состояния с параметрами (T_1, p_1) в состояние с параметрами (T, p) составляет:

$$\Delta S = \nu\left(C_p \ln\frac{T}{T_1} - R\ln\frac{p}{p_1}\right). \qquad (17.24)$$

4). Изменение энтропии идеального газа в параметрах (T, n).

Если в качестве одного из параметров использовать концентрацию n, то из уравнения состояния $p = nk_{\text{B}}T$ и связи концентрации с объемом $n \sim 1/V$ получаем:

$$\mathrm{d}S(T,n,\nu) = \nu C_V\frac{\mathrm{d}T}{T} + \frac{p}{T}\mathrm{d}V = \nu C_V\frac{\mathrm{d}T}{T} - \nu R\frac{\mathrm{d}n}{n}. \qquad (17.25)$$

При переходе системы из состояния с параметрами (T_1, n_1) в состояние с параметрами (T, n) изменение энтропии равно:

$$\Delta S = \nu\left(C_V \ln\frac{T}{T_1} - R\ln\frac{n}{n_1}\right). \qquad (17.26)$$

В частности, для изотермического процесса

$$\Delta S = -\nu R\ln\frac{n}{n_1}, \qquad (17.27)$$

то есть в изотермическом процессе энтропия убывает ($\Delta S < 0$) с ростом концентрации молекул газа ($n > n_1$).

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.

17.2. Задачи с решениями

Задача 17.2.1. Показать, что статистическое и термодинамическое определения энтропии тождественны.

Решение

Используем определение абсолютной температуры T (при $N = \text{const}$ и $V = \text{const}$):

$$\frac{\mathrm{d}\ln\Gamma}{\mathrm{d}E} = \frac{1}{k_{\text{B}}T}, \qquad (17.28)$$

где $\Gamma = \Gamma(N, V, E)$ — термодинамическая вероятность состояния, E — энергия системы.

Учтем, что согласно статистическому определению энтропии

$$S = k_{\mathrm{B}} \ln \Gamma .$$

В результате получаем:

$$\frac{1}{k_{\mathrm{B}} T} = \left. \frac{\partial (S / k_{\mathrm{B}})}{\partial E} \right|_{V,N},$$

$$\frac{(\delta E)_{N,V}}{T} = \mathrm{d}S . \qquad (17.29)$$

В (17.29) $(\delta E)_{N,V}$ — не что иное, как теплота δQ. Таким образом, из (17.29) получаем термодинамическое определение энтропии:

$$\mathrm{d}S = \frac{\delta Q}{T} .$$

Ответ: статистическое и термодинамическое определения энтропии тождественны.

Задача 17.2.2. Показать, 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 элементарное количество теплоты δQ. Тогда

$$\mathrm{d}S_1 = \frac{\delta Q}{T_1} \text{ и } \mathrm{d}S_2 = -\frac{\delta Q}{T_2} . \qquad (17.30)$$

Учитывая, что $S = S_1 + S_2$, для изменения энтропии S полной системы имеем:

$$\mathrm{d}S = \mathrm{d}S_1 + \mathrm{d}S_2 . \qquad (17.31)$$

Подставляя (17.30) в (17.31), получаем:

$$\mathrm{d}S = \delta Q \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \qquad (17.32)$$

Согласно второму началу термодинамики изменение энтропии (17.32) при всех внутренних процессах изолированной системы,

находящейся в состоянии термодинамического равновесия, равно нулю. Таким образом, $T_1 = T_2$, что и требовалось доказать.

Ответ: $T_1 = T_2$.

Задача 17.2.3. Один моль идеального одноатомного газа находится в сосуде при температуре T_1. Газ изохорически нагревают до температуры T_2. Во сколько раз изменится термодинамическая вероятность состояния газа? Воспользовавшись статистическим определением энтропии, определить, чему равно изменение энтропии.

Решение

В одном моле содержится N_A молекул. Термодинамическая вероятность состояния системы

$$\Gamma(E, V, N) \sim V^N E^{3N_A/2},$$

где энергия всех молекул одноатомного газа

$$E = \frac{3}{2} k_B T N_A.$$

При изохорическом нагревании термодинамическая вероятность состояния изменится в число раз:

$$\Gamma_2(E_2)/\Gamma_1(E_1) = (T_2/T_1)^{3N_A/2}.$$

По определению энтропия системы

$$S = k_B \ln\Gamma.$$

Следовательно, изменение энтропии составит:

$$\Delta S = k_B \ln(\Gamma_2/\Gamma_1) = (3/2)\, R \ln(T_2/T_1).$$

Ответ: $\Delta S = (3/2)\, R \ln(T_2/T_1)$.

Задача 17.2.4. Один моль идеального двухатомного газа 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. 17.1).

Определить изменение энтропии на всех этапах в обоих процессах. Изобразить эти процессы на диаграммах $S - T$, $S - V$ и $S - p$.

Решение

Способ 1. Так как по условию задачи процессы обратимые, согласно термодинамическому определению энтропии

$$\mathrm{d}S = \frac{\delta Q}{T}.$$

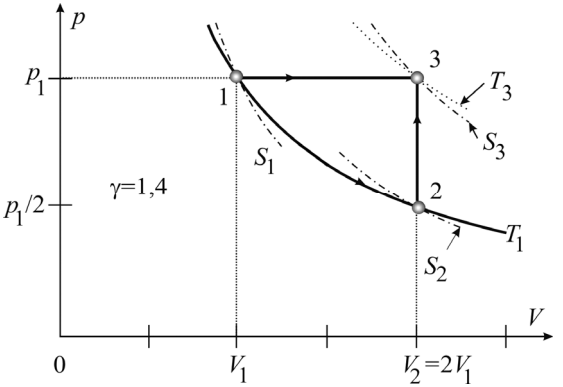


Рис. 17.1. Два обратимых процесса 1→3 и 1→2→3 (сплошные линии) перевода идеального газа из состояния 1 в состояние 3. Изотерма T_3 — пунктирные линии, адиабаты - штрихпунктирные линии.

Для изотермического участка 1→2 второго процесса $\mathrm{d}U = 0$, поскольку $T = \mathrm{const}$, и для одного моля газа получаем:

$$\delta Q = \delta A = p\mathrm{d}V = RT\frac{\mathrm{d}V}{V}.$$

Изменение энтропии в процессе 1→2 составляет:

$$\Delta S_{12} = \int_1^2 \mathrm{d}S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = R\int_{V_1}^{V_2} \frac{\mathrm{d}V}{V} = R\ln\frac{V_2}{V_1}. \qquad (17.33)$$

Для изохорического участка 2→3 второго процесса $V = \mathrm{const}$ и

$$\delta Q = \mathrm{d}U = C_V\mathrm{d}T,$$

откуда находим изменение энтропии в процессе 2→3:

$$\Delta S_{23} = \int_2^3 \frac{\delta Q}{T} = C_V\int_{T_1}^{T_3} \frac{\mathrm{d}T}{T} = C_V\ln\frac{T_3}{T_1}. \qquad (17.34)$$

Поскольку $V_2 = V_3$ и $p_1 = p_3$, то из уравнения изохорического процесса 2→3 следует, что

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_3}{T_1}.$$

С учетом этого соотношения получаем:

$$\Delta S_{23} = C_V \ln\frac{T_3}{T_1} = C_V \ln\frac{V_2}{V_1}. \qquad (17.35)$$

Для изобарического процесса 1→3 для одного моля газа по определению теплоемкости $\delta Q = C_p \mathrm{d}T$. При этом изменение энтропии в процессе 1→3 равно:

$$\Delta S_{13} = \int_1^3 \frac{\delta Q}{T} = C_p \int_{T_1}^{T_3} \frac{\mathrm{d}T}{T} = C_p \ln\frac{T_3}{T_1} = C_p \ln\frac{V_2}{V_1}. \qquad (17.36)$$

Покажем, что изменение энтропии в первом (1→3) и во втором (1→2→3) процессах одинаково. Складывая изменения энтропий на отдельных участках второго процесса (17.33) и (17.34), находим:

$$\Delta S_{123} = \Delta S_{12} + \Delta S_{23} = R\ln\frac{V_2}{V_1} + C_V \ln\frac{T_3}{T_1} = \left(C_V + R\right)\ln\frac{V_2}{V_1} =$$

$$= C_p \ln\frac{V_2}{V_1} = \Delta S_{13}.$$

Анализируя полученные выражения, убеждаемся в том, что энтропия является функцией состояния, то есть изменение энтропии не зависит от формы пути, а зависит только от начального и конечного состояний газа: $\Delta S_{13} = \Delta S_{12} + \Delta S_{23}$.

Способ 2. Параметры состояний 1, 2, 3 можно определить, используя уравнения процессов и уравнение состояния 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, параметры состояний можно записать в виде:

состояние 1 $\{p_1, \quad V_1, \quad T_1 = p_1 V_1 / R\}$,

состояние 2 $\{p_2 = p_1 V_1 / V_2, \quad V_2, \quad T_2 = T_1 = p_1 V_1 / R\}$,

состояние 3 $\{p_1, \quad V_2, \quad T_3 = p_1 V_2 / R\}$.

Так как энтропия является функцией состояния, на любом этапе $i \to k$ $\Delta S_{ik} = S_k - S_i$. Зная параметры состояний, можно определить изменение энтропии ΔS_{ik} по формулам (17.19), (17.22) и (17.24):

$$\Delta S_{12} = S_2 - S_1 = R \ln \frac{V_2}{V_1},$$

$$\Delta S_{23} = S_3 - S_2 = C_V \ln \frac{V_3}{V_1} = C_V \ln \frac{V_2}{V_1},$$

$$\Delta S_{13} = S_3 - S_1 = C_p \ln \frac{T_3}{T_1} = C_p \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Как и в способе 1, $\Delta S_{13} = \Delta S_{12} + \Delta S_{23}$.

Изобразим процессы на диаграммах $S - T$, $S - V$ и $S - p$.

Так как по условию задачи процессы обратимые, 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→2 второго процесса в качестве начала отсчета энтропии возьмем значение энтропии в 1-й точке: $S_{\text{старт}} = S_1$. Используем для ΔS уравнение (17.33), где вместо объема V_2 возьмем объем V в произвольной точке процесса. Получаем уравнение процесса в переменных (S, V):

$$S_T(V) - S_1 = R \ln \frac{V}{V_1}.$$

Выражая из уравнения процесса идеального газа для одного моля $V = RT/p$, находим уравнение изотермического процесса в переменных (S, p), где p — давление в произвольной точке процесса:

$$S_T(p) - S_1 = -R\ln\frac{p}{p_1}.$$

Для изохорического участка 2→3 второго процесса за начало отсчета энтропии выбираем энтропию в конечной точке предыдущего процесса $S_{\text{старт}} = S_2$. Используя (17.35) и уравнение $pV = RT$, 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→3 за начало отсчета выбираем энтропию в 1-й точке $S_{\text{старт}} = S_1$ и по формулам (17.36) с учетом уравнения $pV = RT$ получаем:

$$S_p(V) - S_1 = C_p \ln\frac{V}{V_1},$$

$$S_p(T) - S_1 = C_p \ln\frac{T}{T_1}.$$

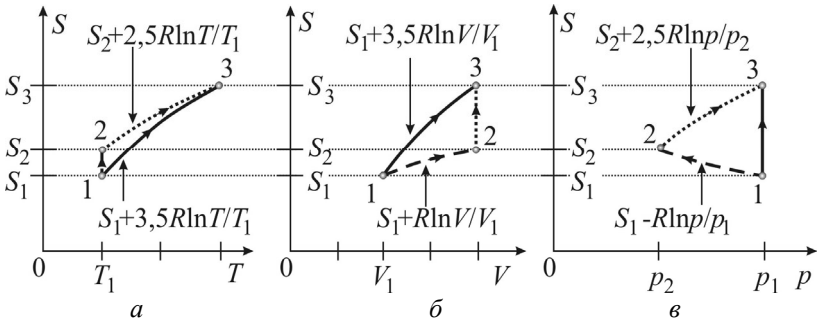


Рис. 17.2. Зависимость энтропии от температуры (*а*), объема (*б*) и давления (*в*) в процессах, изображенных на $p - V$ диаграмме на рис. 17.1.

Графики всех процессов в различных переменных (S, T), (S, V) и (S, p) представлены на рис. 17.2.

Ответ: $\Delta S_{12} = R\ln\frac{V_2}{V_1}$, $\Delta S_{23} = C_V \ln\frac{V_2}{V_1}$, $\Delta S_{13} = C_p \ln\frac{V_2}{V_1}$; см. рис. 17.2.

Задача 17.2.5. 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. Сравнить изменение энтропии в данном процессе с её 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 уравнение (17.19) для получения зависимости энтропии от объема:

$$S(V,T) - S(V_1, T_1) = R \ln \frac{V}{V_1} + C_V \ln \frac{T}{T_1}.$$

Для искомого изменения энтропии находим:

$$\Delta S_{12} = R \ln \frac{V_2}{V_1} + C_V \ln \frac{T_2}{T_1} = \left(R + \frac{C_V}{3} \right) \ln 2 =$$

$$= R \left(1 + \frac{i}{6} \right) \ln 2 \approx 1,8 R \ln 2 \approx 10,4 \text{ Дж / (моль} \cdot \text{К)} .$$

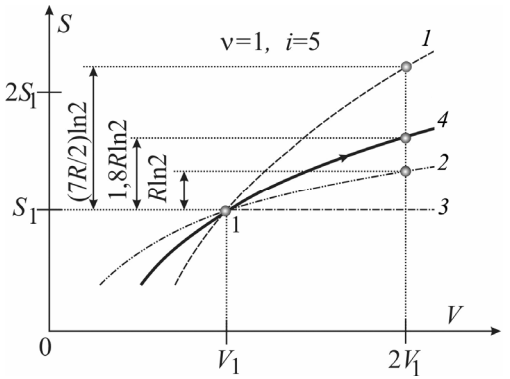


Рис. 17.3. Изменение энтропии одного моля идеального газа в процессе его расширения от объема V_1 до объема $V_2 = 2V_1$ при изобарическом (1), изотермическом (2), обратимом адиабатическом (3) процессах и по закону $V = aT^3$ (4).

На рис. 17.3 изображен график изменения энтропии $S(V)$ для заданного процесса $V = aT^3$ (кривая 4). Для сравнения приведены графики изобарического, изотермического, изоэнтропического (с показателем адиабаты $\gamma = 1,4$) процессов. Изменение энтропии в изобарическом процессе находим по формуле (17.22):

$$\Delta S_p = C_p \ln(V_2/V_1) = R\ln 2\,(i+2)/2 = 3,5R\ln 2\,;$$

в изотермическом процессе — по формуле (17.19):

$$\Delta S_T = R\ln(V_2/V_1) = R\ln 2\,;$$

в изоэнтропическом $\Delta S_S = 0$.

***Ответ*:** $\Delta S_{12} = \left(R + \dfrac{C_V}{3}\right)\ln 2 = R\left(1 + \dfrac{i}{2}\right)\ln 2 \approx 10,4\,\dfrac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}}$.

Задача 17.2.6. Результаты измерений изобарической теплоемкости аморфного бора*) при атмосферном давлении представлены в табл. 17.2.

Таблица 17.2.

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
$y = 10^2 \cdot C_p / T$	0,938	2,4	3,8	3,45	2,9	2,5

Значения $y = 10^2 C_p/T$ записаны в нижней строчке табл. 17.2.

По этим данным построить температурные зависимости молярной теплоемкости $C_p(T)$ и функции $y(T) = C_p(T)/T$. С помощью численного интегрирования функций $y(T)$ найти температурную зависимость молярной энтропии бора в рассматриваемом температурном интервале и определить 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. 17.4.

*) По твердости соединения бора занимают второе место после алмаза, бор служит компонентом коррозионностойких и жаропрочных сплавов, в природе в свободном виде не встречается.

На рис. 17.5 представлена зависимость $y = 10^2 C_p / T$ от T. Область температур от 100 К до 1000 К разбиваем на интервалы, например, $\Delta T_i = 50\,\text{K}$. Определяем значения y_i, соответствующие серединам интервалов. Например, для затемненного на рис. 17.5 интервала средней температуре $T_5 = 325\,\text{K}$ соответствует значение

$$y_5 = 10^2 C_p(T_5)/T_5 = 3{,}66\,\text{Дж/(моль}\cdot\text{К}^2)\,.$$

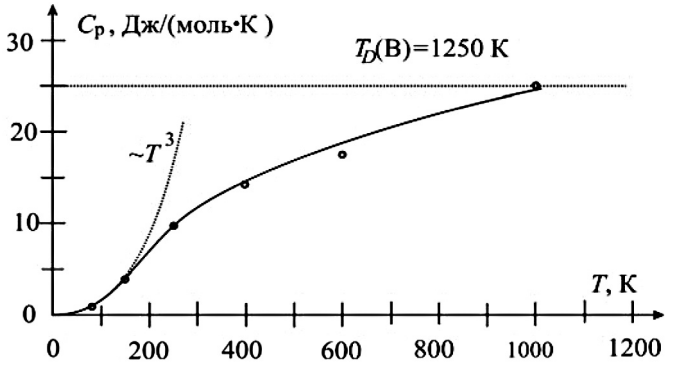


Рис. 17.4. Зависимость изобарической теплоемкости C_p аморфного бора от температуры.

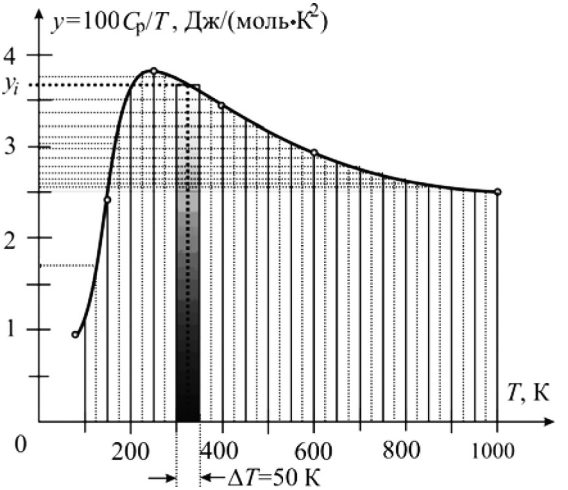


Рис. 17.5. Зависимость функции $y = 10^2 C_p / T$ для аморфного бора от температуры T. Разделение области температур от 100 К до 1000 К на небольшие интервалы ΔT проведено для графического интегрирвания функции.

Пусть при $T_0 = 100\,\text{K}$ значение энтропии равно S_0. Тогда значение энтропии при $T_1 = 150\,\text{K}$ будет отличаться от S_0 на

величину, численно равную площади под кривой в интервале температур $\Delta T_1 = (150 - 100)\text{K}$:

$$\Delta S(150) = S(150) - S_0 = \int_{100}^{150} y(T)\mathrm{d}T \approx y_1(T_1 = 125\ \text{K})\Delta T_1 \approx$$

$$\approx 1{,}8 \cdot 10^{-2} \cdot 50 = 0{,}9\ \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Суммируя последовательно площади прилегающих «прямоугольников», получаем зависимость $\Delta S(T)$ (рис. 17.6). Как видно из графика, при нагревании от 100 К до 1000 К молярная энтропия бора возрастает на 26,6 Дж/(моль·К).

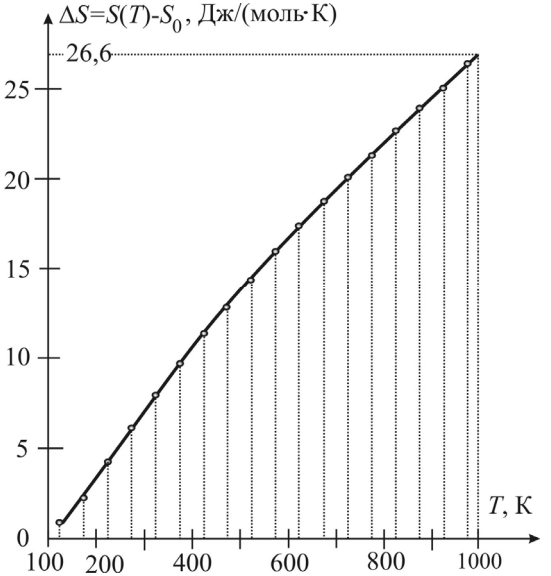


Рис. 17.6. Изменение энтропии $\Delta S = S(T) - S_0$ аморфного бора, рассчитанное графическим интегрированием функции C_p/T (рис. 17.5) в интервале температур от 100 К до 1000 К.

Замечание. Изменение энтропии (по порядку величины), можно оценить, считая, что значение молярной теплоемкости равно ее среднему значению в рассматриваемом температурном интервале: $C_p \approx (25+1)/2 = 13\ \text{Дж/(моль} \cdot \text{К)} = \text{const}$. Тогда

$$\Delta S_{1-2} \approx \langle C_p \rangle \ln\frac{T_2}{T_1} = 13\ln 10 \approx 29{,}9\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Ответ: см. рис. 17.4 –17.6.

Задача 17.2.7. Один моль идеального газа совершает процесс, при котором его энтропия S изменяется с температурой T по закону $S = \alpha T^2$, где α — постоянная. Найти молярную теплоемкость газа как функцию температуры T. Какое количество тепла получает газ при повышении его температуры от T_1 до T_2?

Решение

Используя термодинамическое определение энтропии: $\mathrm{d}S = \delta Q / T$, находим количество теплоты, полученное газом при изменении температуры на $\mathrm{d}T$:

$$\delta Q = T\mathrm{d}S = 2\alpha T^2 \mathrm{d}T .$$

Так как по определению теплоемкости

$$\delta Q = C\mathrm{d}T ,$$

теплоемкость газа в данном процессе:

$$C = 2\alpha T^2 .$$

Количество полученного газом тепла равно:

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} 2\alpha T^2 \mathrm{d}T = (2\alpha / 3) \cdot \left(T_2^3 - T_1^3\right).$$

Ответ: $C = 2\alpha T^2$; $Q = (2\alpha / 3) \cdot \left(T_2^3 - T_1^3\right)$.

Задача 17.2.8. 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. 17.7).

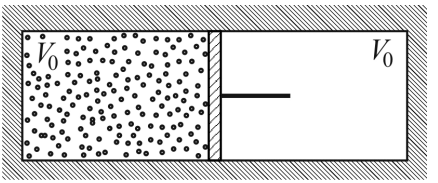


Рис. 17.7. Цилиндрический, теплоизолированный от окружающей среды сосуд, разделенный невесомым поршнем на две одинаковые по объему секции, в одной из которых находится один моль идеального газа, а в другой — вакуум.

Рассмотреть два возможных процесса:

1) процесс A — поршень получает возможность свободно перемещаться, и происходит *самопроизвольное расширение* газа — ***процесс Гей-Люссака***;

2) процесс *B* — 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, T, S. Следовательно, для необратимых процессов *нельзя записать уравнение процесса*. На рис. 17.8 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.

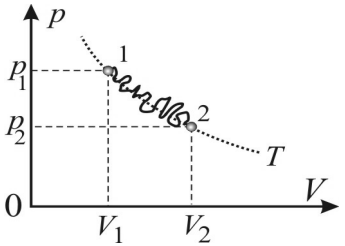


Рис. 17.8. Процесс самопроизвольного расширения идеального газа в вакуум от объема V_1 до объема V_2 (волнистая линия). Изотерма — пунктирная линия.

Несмотря на то, что уравнение процесса записать нельзя, можно определить энергетические составляющие процесса. По условию задачи система теплоизолирована, следовательно, $Q_A = 0$. Так как объемы неизменны, а поршень невесом и может свободно передвигаться без трения, то газ расширяется без противодействия, не совершая работы: $A_A = 0$. Согласно первому началу термодинамики:

$$\Delta U_A = Q_A - A_A = 0 . \qquad (17.37)$$

Для идеального газа $\Delta U_A = C_V \Delta T$, и из соотношения (17.37) следует, что температура газа остается неизменной:

$$T_1 = T_2 . \qquad (17.38)$$

Поскольку изменение энтропии определяется только параметрами начального и конечного состояний и не зависит от "хода" процесса, для вычисления изменения энтропии можно заменить реальный необратимый процесс на обратимый, в данном случае изотермический, процесс и воспользоваться формулой:

$$\Delta S_{\text{A}} = S(T_2, V_2) - S(T_1, V_1) = R\ln\frac{V_2}{V_1} + C_V \ln\frac{T_2}{T_1} =$$

$$= R\ln\frac{V_2}{V_1} = R\ln 2 > 0\,.$$

Таким образом, хотя процесс и проходил в теплоизолированном цилиндре, изменение энтропии оказалось не равно нулю, как в случае, если бы процесс был обратимым, адиабатическим.

Процесс B соответствует обратимому адиабатическому процессу 1–3. На рис. 17.9 *а,б* представлены *p–V* и *T–S*-диаграммы процессов *A* и *B* (штриховыми и штрихпунктирными линиями изображены изотермы и изохоры (обратимые, равновесные)).

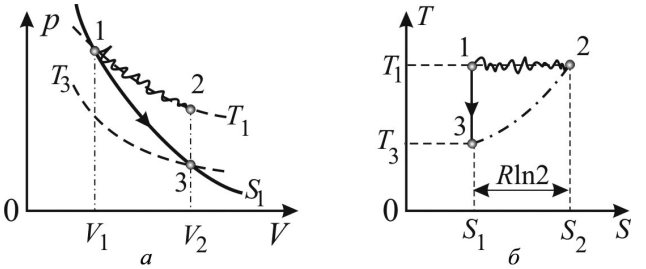


Рис. 17.9. Процессы расширения идеального газа в пустоту от объема V_1 до объема V_2 на *p-V* и *T-S-диа*граммах: обратимый адиабатический процесс 1→3 (сплошная линия) и необратимый адиабатический 1→2 (волнистая линия).

Для обратимого процесса справедливы уравнения (17.18) и (17.5). Поскольку процесс адиабатический ($\delta Q_{\text{B}} = 0$) и обратимый, то из определения $\mathrm{d}S_B = \delta Q_B / T$ (17.5) следует, что процесс *B* изоэнтропический: $\mathrm{d}S_B = 0$ и $S = \text{const}$ в течение всего процесса. Следовательно, изменение энтропии в процессе расширения равно нулю:

$$\Delta S_B = 0\,.$$

Используя первое начало термодинамики, из (17.18) получаем формулу для изменения энтропии газа в процессе расширения:

$$\Delta S_B = R\ln\frac{V_2}{V_1} + C_V \ln\frac{T_3}{T_1} = 0\,, \qquad (17.39)$$

где T_3 — температура газа в конце процесса *B*.

Из уравнения (17.39) получаем:

$$\ln\frac{T_3}{T_1} = -\frac{R}{C_V}\ln\frac{V_2}{V_1} = -\frac{R}{C_V}\ln 2,$$

откуда находим температуру в конце процесса *B*:

$$T_3 = T_1 e^{-(R/C_V)\ln 2} = T_1 \cdot 2^{-R/C_V}.$$

Поскольку для идеального одноатомного газа $C_V = 3R/2$, окончательно получаем:

$$T_3 = T_1 2^{-2/3} \approx 0,63T_1;$$
$$\Delta T_{31} = \Delta T_B = T_3 - T_1 \approx -0,37T_1 < 0.$$

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 d*S* и δ*Q*/*T*. Они равны только в случае обратимых процессов.

Ответ: (*A*) $\Delta T_A = 0, \Delta S_A = R\ln 2$;

(*B*) $\Delta T_B = T_1\left(2^{-2/3} - 1\right) < 0$, $\Delta S_B = 0$.

Задача 17.2.9. 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 $A_Т$) с температурой T_0, температура и объем которого не изменяются при обмене теплотой с выделенной системой (рис. 17.10).

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?

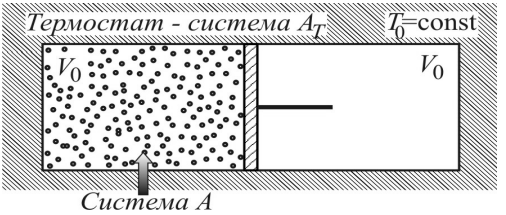


Рис. 17.10. Невесомый поршень разделяет цилиндрический сосуд, находящийся в контакте с термостатом при температуре T_0, на две одинаковые по объему секции, в одной из которых - один моль идеального газа, в другой — вакуум.

Решение

Процесс I для системы *A* является обратимым изотермическим ($T = \text{const}$) процессом. Для идеального газа это означает, что изменение внутренней энергии $\Delta U = 0$.

Изменение энтропии в процессе можно найти, используя известные параметры начального и конечного состояний:

$$\Delta S_I = R\ln\left(2V_0/V_0\right) = R\ln 2 .$$

Для обратимого процесса $\delta Q = T\mathrm{d}S$, поэтому

$$Q_I = T_0\Delta S_I = RT_0\ln 2 .$$

Газ совершает работу против сил давления, прилагаемых к поршню извне для поддержания обратимости процесса:

$$A_I = Q_I = RT_0\ln 2 .$$

Система *A* получает теплоту ΔQ_I из окружающей среды (из термостата):

$$Q_T = -Q_I .$$

Так как можно считать, что при теплообмене объем термостата не изменяется, то $\delta A_T = 0$ и, согласно первому началу термодинамики, для термостата

$$\delta Q_T = \mathrm{d}U_T .$$

Количество теплоты, передаваемое термостатом, не зависит от вида процесса (обратимый или необратимый), так как связано только с изменением внутренней энергии термостата.

Изменение энтропии термостата

$$\Delta S_T = Q_T/T_0 = -Q_I/T_0 = -\Delta S_I .$$

Изменение энтропии системы $A^*=A+A_T$ составляет:

$$\Delta S_I + \Delta S_T = 0 .$$

Процесс II для системы *A* происходит без совершения работы, так как внешнее давление равно нулю ($A_{II} = 0$). Тогда согласно первому началу термодинамики $Q_{II} = \Delta U_{II}$. Поскольку в начальном и конечном равновесных состояниях $T_1 = T_2 = T_0$, то $\Delta U_{II} = 0$, и следовательно,

$$Q_{II} = 0 .$$

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 начального и конечного состояний:

$$\Delta S_{II} = R \ln\left(2V_0 / V_0\right) = R \ln 2 .$$

Изменение энтропии термостата равно:

$$\Delta S_T = Q_T / T_0 = 0 ,$$

так как

$$Q_T = -Q_{II} = 0 .$$

Изменение энтропии системы $A^* = A + A_T$ составляет:

$$\Delta S_{II} + \Delta S_T = R \ln 2 > 0 .$$

Таким образом, изменение энтропии при *необратимом* расширении в пустоту одинаково в адиабатически изолированной системе (см. предыдущую задачу) и в системе, находящейся в контакте с термостатом.

***Ответ*:** процесс *I*: $\Delta S = -\Delta S_T = R \ln 2$,

процесс *II*: $\Delta S = R \ln 2$, $\Delta S_T = 0$.

Задача 17.2.10. Один моль идеального одноатомного газа находится в объеме V_1 цилиндрического сосуда, описанного в задаче **17.2.9**. В исходном состоянии (1) 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 проводится 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}, A_{ik}, Q_{ik}) и приведенную теплоту $\int\limits_i^k \frac{\delta Q}{T}$ на каждом из участков циклического процесса и за весь цикл.

Решение

Циклический процесс и вспомогательные изотермы (штриховые линии) изображены на рис. 17.11.

Используя для определения температуры T_3 уравнение изоэнтропического процесса 2–3 в T-V-переменных $TV^{\gamma-1} = \text{const}$,

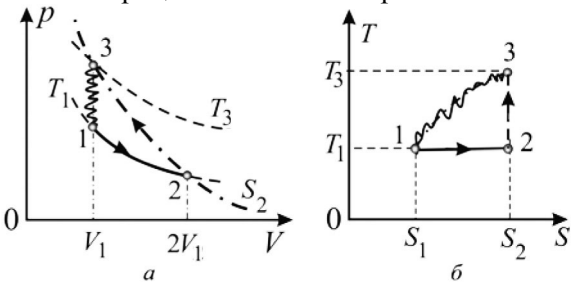


Рис. 17.11. Циклический процесс идеального газа, описанный в условии задачи **17.2.10**, на p-V и T-S-*диа*граммах.

где $\gamma - 1 = C_p / C_V - 1 = R/C_V = 2/3$, $C_V = 3R/2$, находим температуру T_3 (учтем, что $T_2 = T_1$ и $V_3 = V_1$):

$$T_3 = T_2 \left(\frac{V_2}{V_3}\right)^{\gamma-1} = T_1 \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}.$$

Для изменения температуры на отдельных участках цикла получаем:

$$\Delta T_{12} = T_2 - T_1 = 0,$$

$$\Delta T_{23} = T_3 - T_2 = T_1 \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} - T_1 = T_1 \left(2^{2/3} - 1\right) > 0,$$

$$\Delta T_{31} = T_1 - T_3 = T_2 - T_3 = -\Delta T_{23} = -T_1 \left(2^{2/3} - 1\right) < 0.$$

Как и следовало ожидать, за цикл $\sum \Delta T_{ik} = 0$.

Вычислим ΔS_{ik} на каждом участке цикла.

Процесс 1–2: $T = \text{const}$, процесс обратимый. Для изменения энтропии одного моля получаем:

$$\Delta S_{12} = R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln 2 > 0 .$$

В адиабатическом процессе $S = \text{const}$ и $\Delta S_{23} = S_3 - S_2 = 0$.

Процесс 3–1 необратимый, однако, его начальное 3 и конечное 1 состояния являются равновесными, в которых можно указать значение энтропии. Изменение энтропии в процессе 3–1 равно разности энтропий в начальном и конечном состояниях:

$$\Delta S_{31} = S_1 - S_3 = S_1 - S_2 = -\Delta S_{12} = -R \ln 2 < 0 .$$

Как видим, энтропия в данном процессе уменьшается. Это связано с тем, что газ в цилиндре не является изолированным, а в процессе 3–1 находится в тепловом контакте с термостатом.

Если использовать также результаты решения **задачи 17.2.9**, 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 пропорционально температуры, так как для идеального газа $\Delta U_{ik} = C_V \Delta T_{ik}$.

Для работы имеем:

$$A_{12} = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = RT_1 \ln 2 ,$$

$$A_{23} = -\Delta U_{23} = -C_V \left(T_3 - T_2\right) = -C_V T_1 \left(2^{2/3} - 1\right) < 0 ,$$

$$A_{31} = 0 \text{ (нет изменения объема).}$$

Полная работа за цикл

$$\sum A_{ik} = RT_1 \left(\ln 2 - \frac{3}{2} \cdot 2^{2/3} + \frac{3}{2} \right) \approx -3{,}19 RT_1 < 0 .$$

Для количества теплоты получаем:

$$Q_{12} = A_{12} = RT_1 \ln 2 > 0,$$

$$Q_{23} = 0,$$

$$Q_{31} = \Delta U_{31} = -C_V T_1 \left(2^{2/3} - 1\right) < 0,$$

а за цикл

$$\sum Q_{ik} = RT_1 \left(\ln 2 - \frac{3}{2} \cdot 2^{2/3} + \frac{3}{2} \right) = \sum A_{ik} .$$

Приведенная теплота на *обратимых* участках процесса равна изменению энтропии:

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \mathrm{d}S = \Delta S_{12} = R \ln 2 > 0,$$

$$\int_2^3 \frac{\delta Q}{T} = \int_2^3 \mathrm{d}S = \Delta S_{23} = 0 .$$

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:

$$\sum \int_i^k \frac{\delta Q_{ik}}{T} \equiv \oint \frac{\delta Q}{T} < 0 .$$

Ответ: $\Delta S_{12} = R \ln 2 > 0$, $\Delta S_{23} = 0$, $\Delta S_{31} = -R \ln 2 < 0$;

$\Delta T_{12} = 0$, $\Delta T_{23} = T_1 \left(2^{2/3} - 1\right) > 0$, $\Delta T_{31} = -T_1 \left(2^{2/3} - 1\right) < 0$;

$A_{12} = RT_1 \ln 2$, $A_{23} = -C_V T_1 \left(2^{2/3} - 1\right) < 0$, $A_{31} = 0$;

$Q_{12} = RT_1 \ln 2 > 0$, $Q_{23} = 0$, $Q_{31} = -C_V T_1 \left(2^{2/3} - 1\right) < 0$

$\sum \Delta S_{ik} = 0$, $\sum \Delta T_{ik} = 0$;

$\sum A_{ik} = \sum Q_{ik} = RT_1 \left(\ln 2 - \frac{3}{2} \cdot 2^{2/3} + \frac{3}{2} \right) \approx -3{,}19 RT_1 < 0$;

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \Delta S_{12} = R\ln 2 > 0\,,\ \int_2^3 \frac{\delta Q}{T} = \Delta S_{23} = 0\,,$$

$$\sum \int_i^k \frac{\delta Q_{ik}}{T} \equiv \oint \frac{\delta Q}{T} < 0\,.$$

Задача 17.2.11. В теплоизолированном сосуде при атмосферном давлении смешиваются $m_1 = 200$ г холодной воды, имеющей температуру $t_1 = 10$ºС, и $m_2 = 100$ г горячей воды, имеющей температуру $t_2 = 90$ºС. Определить изменение энтропии воды. Считать, что молярная теплоемкость воды $C_p = 75{,}5$ Дж/(моль·К) не зависит от температуры.

Решение

Так как сосуд теплоизолированный, то уравнение теплового баланса имеет вид:

$$Q_1 + Q_2 = 0\,, \qquad (17.40)$$

где $Q_1 = \nu_1 C_p (T_0 - T_1)$ — теплота, получаемая холодной водой, а $Q_2 = \nu_2 C_p (T_0 - T_2)$ — теплота, отдаваемая горячей водой при смешивании.

Установившуюся температуру T_0 находим из уравнения (17.40):

$$\nu_1 C_p (T_0 - T_1) + \nu_2 C_p (T_0 - T_2) = 0\,;$$

$$T_0 = \frac{\nu_1 T_1 + \nu_2 T_2}{\nu_1 + \nu_2} = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2} = \frac{0{,}2 \cdot 283 + 0{,}1 \cdot 363}{0{,}2 + 0{,}1} \approx 310\,\text{K}\,.$$

Процесс обмена теплом холодной и горячей воды необратимый, однако начальное и конечное состояния равновесные, для которых можно указать значение энтропии. Поскольку изменение энтропии в необратимом процессе определяется только параметрами начального и конечного состояний, то для вычисления изменения энтропии можно заменить реальный необратимый процесс обратимым, в данном случае изобарическим, так как давление в начальной и конечной точке одинаково.

Для обратимого изобарического процесса

$$\mathrm{d}S = \frac{\delta Q}{T} = \frac{\nu C_p \mathrm{d}T}{T} = \frac{(m/\mu) C_p \mathrm{d}T}{T}\,,$$

где μ — молярная масса воды.

Отсюда изменение энтропии массы m_α воды при изменении ее температуры от T_i до T_k составляет:

$$\Delta S_{ik} = C_p \frac{m_\alpha}{\mu} \int_{T_i}^{T_k} \frac{\mathrm{d}T}{T} = C_p \frac{m}{\mu} \ln \frac{T_k}{T_i} .$$

Полное изменение энтропии ΔS равно сумме изменений энтропии холодной и горячей воды:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{C_p}{\mu}\left(m_1 \ln \frac{T_0}{T_1} + m_2 \ln \frac{T_0}{T_2} \right) =$$

$$= \frac{C_p}{\mu}\left[m_1 \ln \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{(m_1 + m_2)T_1} + m_2 \ln \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{(m_1 + m_2)T_2} \right] \approx 8{,}9 \text{ Дж/К} > 0 ,$$

то есть энтропия воды при смешивании возрастает.

***Ответ*:** $\frac{C_p}{\mu}\left[m_1 \ln \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{(m_1 + m_2)T_1} + m_2 \ln \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{(m_1 + m_2)T_2} \right] \approx 8{,}9 \text{ Дж/К} .$

Задача 17.2.12. 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. 17.12). Кран открывают, и газы перемешиваются. Определить изменение энтропии системы. Газы считать идеальными.

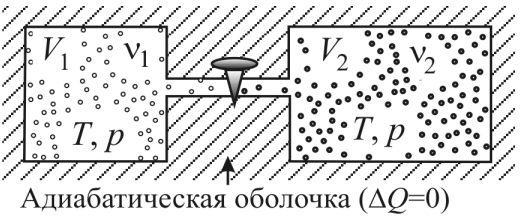


Рис 17.12. Теплоизолированные сосуды, имеющие объемы V_1 и V_2, соединены друг с другом тонкой трубкой с краном и заполнены разными газами.

Решение

В силу тепловой изоляции $Q = 0$. Перемешивание идеальных газов, как и в случае процесса Гей-Люссака (см. **задачу 17.2.8**), происходит без совершения работы: $A = 0$. 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 (17.19):

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \nu_1 R \ln\frac{V_1 + V_2}{V_1} + \nu_2 R \ln\frac{V_1 + V_2}{V_2} > 0 . \qquad (17.41)$$

Как и следовало ожидать, в соответствии со вторым началом термодинамики для необратимых процессов при смешивании газов *энтропия* системы *возрастает*.

В связи с тем, что до смешивания давление и температура в обоих сосудах были одинаковы, из уравнений состояния $pV_1 = \nu_1 RT$ и $pV_2 = \nu_2 RT$ для обоих газов до перемешивания следует: $V_1/V_2 = \nu_1/\nu_2$. В этом случае выражения под логарифмами в (17.41) можно преобразовать к виду:

$$\frac{V_1 + V_2}{V_1} = \frac{V_1(1 + \nu_2/\nu_1)}{V_1} = \frac{\nu_1 + \nu_2}{\nu_1} = \frac{1}{x_1}$$

и

$$\frac{V_1 + V_2}{V_2} = \frac{\nu_1 + \nu_2}{\nu_2} = \frac{1}{x_2},$$

где

$$x_1 = \frac{\nu_1}{\nu_1 + \nu_2} \quad \text{и} \quad x_2 = \frac{\nu_2}{\nu_1 + \nu_2} \qquad (17.42)$$

– *молярные доли компонентов в смеси*. Очевидно, что

$$\sum_i x_i = 1 . \qquad (17.43)$$

Изменение энтропии, выраженное через молярные доли компонент, называется *энтропией смешения*.

$$\Delta S = -R\left(\nu_1 \ln x_1 + \nu_2 \ln x_2\right) > 0 . \qquad (17.44)$$

Ответ:

$$\Delta S = \nu_1 R \ln\frac{\nu_1 + \nu_2}{\nu_1} + \nu_2 R \ln\frac{\nu_1 + \nu_2}{\nu_2} = -R\left(\nu_1 \ln x_1 + \nu_2 \ln x_2\right) > 0 .$$

Задача 17.2.13. 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? Теплообмена с окружающей средой не происходит.

Решение

Поскольку изменение энтропии в необратимом процессе определяется только параметрами начального и конечного состояний и не зависит от "хода" процесса, то для вычисления изменения энтропии каждого из газов воспользуемся формулой:

$$\Delta S = \frac{m_0}{\mu}\left(C_p \ln\frac{T'}{T} - R\ln\frac{p'}{p}\right),$$

где T' и p' — установившиеся температура и давление, а T и p — их начальные значения.

1). В первом случае газы имели одинаковую начальную температуру, $\Delta Q = 0$, так как нет теплообмена с окружающей средой, перемешивание идеальных газов происходит без совершения работы ($A = 0$), следовательно, изменение внутренней энергии газов $\Delta U = 0$, и температура газов в процессе смешивания остается прежней. Из уравнений состояния находим установившееся давление смеси p':

$$p_1V_1 = \frac{m_0}{\mu}RT_0,$$

$$p_2V_2 = \frac{m_0}{\mu}RT_0; \qquad \rightarrow \qquad p' = \frac{2p_1p_2}{p_1 + p_2}.$$

$$p'(V_1 + V_2) = \frac{2m_0}{\mu}RT_0.$$

В силу аддитивности энтропии суммарное изменение энтропии смеси в первом процессе равно:

$$\Delta S_{\text{I}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -\frac{m_0}{\mu}R\left(\ln\frac{2p_2}{p_1 + p_2} + \ln\frac{2p_1}{p_1 + p_2}\right) =$$

$$= \frac{m_0}{\mu}R\ln\frac{(p_1 + p_2)^2}{4p_1p_2} > 0.$$

Изменение энтропии $\Delta S > 0$, так как

$$(p_1 + p_2)^2 - 4p_1p_2 = (p_1 - p_2)^2 > 0,$$

то есть выражение, от которого вычисляется ln, больше 1, и $\ln\frac{(p_1 + p_2)^2}{4p_1p_2} > 0$.

2). 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:

$$\frac{2m_0}{\mu}C_V T' = \frac{m_0}{\mu}C_V(T_1 + T_2).$$

Отсюда $T' = (T_1 + T_2)/2$.

Изменение энтропии во втором случае составляет:

$$\Delta S_{\text{II}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{m_0}{\mu}C_p\left(\ln\frac{T'}{T_1} + \ln\frac{T'}{T_2}\right) = \frac{m_0}{\mu}C_p\ln\frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1T_2} > 0.$$

Энтропия газов как в первом, так и во втором случае возросла в соответствии со вторым началом термодинамики.

Учитывая соотношение параметров газов до перемешивания ($p_2 = 2p_1$ и $T_2 = 2T_1$), получаем:

$$\Delta S_{\text{I}} = \frac{m_0}{\mu}R\ln\frac{(3p_1)^2}{4p_1 \cdot 2p_1} = \frac{m_0}{\mu}R\ln(9/8),$$

$$\Delta S_{\text{II}} = \frac{m_0}{\mu}C_p\ln\frac{(3T_1)^2}{4T_1 \cdot 2T_1} = \frac{m_0}{\mu}C_p\ln(9/8),$$

откуда находим соотношение:

$$\Delta S_{\text{II}} / \Delta S_{\text{I}} = C_p / R > 1,$$

то есть изменение энтропии во втором процессе больше.

Ответ: изменение энтропии во втором процессе больше в $\Delta S_{\text{II}} / \Delta S_{\text{I}} = C_p / R > 1$ раз.

Задача 17.2.14. Для некоторой термодинамической системы известна зависимость внутренней энергии от энтропии и объема:

$$U(S,V) = C_V V^{\gamma-1} \exp\left[\frac{S - S_0}{C_V}\right], \qquad (17.45)$$

где $C_V = \text{const}$ — изохорическая теплоемкость, $\gamma = C_p / C_V = \text{const}$. Найти термическое ($f(p,V,T) = 0$) и калорическое ($U = U(T,V)$) уравнения состояния системы.

Решение

Из $\mathrm{d}U(S,V) = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$ следует, что $T = \left(\partial U/\partial S\right)_V$.

Дифференцируя соотношение (17.45), получаем:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = C_V V^{\gamma-1} \cdot \frac{1}{C_V} \exp\left(\frac{S - S_0}{C_V}\right) = \frac{U}{C_V},$$

откуда находим:

$$U(T) = C_V T. \qquad (17.46)$$

Аналогично, из I начала термодинамики следует: $p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$.

Дифференцируя уравнение (17.45), получаем:

$$p = -C_V(\gamma - 1) V^{\gamma-2} \exp\left(\frac{S - S_0}{C_V}\right) = \frac{(1-\gamma)U}{V}.$$

Используя для U калорическое уравнение состояния (17.46), находим термическое уравнение состояния:

$$p = \frac{(1-\gamma)\, C_V T}{V}.$$

Ответ: $p = \dfrac{(1-\gamma)\, C_V T}{V}$, $U(T) = C_V T$.

17.3. Задачи для самостоятельного решения

Задача 17.3.1. 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? Убедиться, что при вычислении изменения энтропии использование статистического и термодинамического определений энтропии приводит к одинаковым результатам.

Ответ: $\Gamma_2/\Gamma_1 = \left(1+\Delta T/T_0\right)^{3N_A/2}$,

$$\Delta S = k_{\text{B}}\ln\left(\Gamma_2/\Gamma_1\right) = (3/2)\,R\ln\left(1+\Delta T/T_0\right).$$

Задача 17.3.2. Какое количество теплоты следует сообщить макроскопической системе в изотермическом процессе при температуре T_0, чтобы увеличить термодинамическую вероятность состояния в α раз?

Ответ: $\Delta Q = T_0\Delta S = k_{\text{B}}T_0\ln\left(\Gamma_2/\Gamma_1\right) = k_{\text{B}}T_0\ln\alpha$.

Задача 17.3.3. 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. Определить термодинамическую вероятность Γ_{C} состояния каждого графитового стержня и молярную энтропию S_{C} графита. Молярная энтропия кислорода $S_{\text{O}_2} = 205{,}1\,\text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}$.

Ответ: $\Gamma_{\text{C}} = \exp\left[\dfrac{S_0 - \nu S_{\text{O}_2}}{2k_{\text{B}}}\right] = \exp\left(1{,}39\cdot 10^{23}\right) \approx 10^{6\cdot 10^{22}}$,

$$S_{\text{C}} = \frac{1}{2}\left(S_0 - \nu S_{\text{O}_2}\right)\cdot\frac{M_{\text{C}}}{m} \approx 5{,}8\,\text{Дж/(моль}\cdot\text{К)},$$

где $\nu = pV/(RT) \approx 0{,}028$.

Задача 17.3.4. Энтропия неона при стандартной температуре $T_1 = 298{,}15$ К равна 146,22 Дж/(моль·К). Определить энтропию газа при $T_2 = 596{,}3$ К, если объем остается неизменным.

Ответ: $S(T_2) = S(T_1) + C_V\ln(T_2/T_1) = 146{,}22 + 1{,}5R\ln 2 \approx$ $\approx 155\ \text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}$.

Задача 17.3.5. 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: $\dfrac{V_2}{V_1} = \exp\left(\dfrac{\mu\Delta S}{mR}\right) \approx e^{0{,}34} \approx 1{,}4$.

Задача 17.3.6. 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 17.3.7. В политропическом процессе температура ν молей идеального газа увеличивается в α раз. Показатель политропы n, адиабаты γ. Чему равно изменение энтропии?

Ответ: $\Delta S = \dfrac{n-\gamma}{(n-1)(\gamma-1)} R \ln \alpha$.

Задача 17.3.8. 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? Получить зависимость $\Delta S(V)$.

Ответ: $V_m = \dfrac{\gamma p_0}{\alpha(\gamma+1)}$, $\Delta S = \dfrac{R}{\gamma-1}\left[\gamma \ln \dfrac{V}{V_1} + \ln \dfrac{p_0 - \alpha V}{p_0 - \alpha V_1}\right]$.

Задача 17.3.9. 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 $\Delta S(T) = R\left[a(T - T_0) + b \ln T / T_0\right]$, где a и b — положительные константы, R — универсальная газовая постоянная. Найти зависимость $V(T)$ объема газа от его температуры в этом процессе. Показатель адиабаты газа γ.

Ответ: $V = V_0 \left(T / T_0\right)^{b - 1/(\gamma-1)} e^{a(T - T_0)}$.

Задача 17.3.10. 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: $\Delta Q = \alpha \ln\left(T_1 / T_2\right)$, $\Delta A = C_V\left(T_1 - T_2\right) + \alpha \ln\left(T_1 / T_2\right)$.

Задача 17.3.11. Удельная теплоемкость металла при его нагревании от температуры T_1 до $T_2 = 2T_1$ изменяется линейно от значения $\bar{c}$ до значения $\bar{c} + \Delta\bar{c}$. Определить изменение энтропии металлического образца, имеющего массу m.

Ответ: $\Delta S = m\left[\left(\bar{c} - \Delta\bar{c}\right)\ln 2 + \Delta\bar{c}\right]$.

Задача 17.3.12. Теплоемкость вещества в некотором политропическом процессе равна C. Найти зависимость температуры от энтропии в этом процессе, если при температуре T_1 энтропия равна S_1.

Ответ: $T = T_1 \exp\left[(S - S_1)/C\right]$.

Задача 17.3.13. 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). Показать, что энтропия системы возрастает.

Ответ: $\Delta S = C_V \ln \dfrac{\left(T_1 + T_2\right)^2}{4T_2T_1} > 0$.

Задача 17.3.14. Два сосуда объемами V_0 и nV_0 соединены трубкой с краном и теплоизолированы от окружающей среды (рис. 17.13). 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.

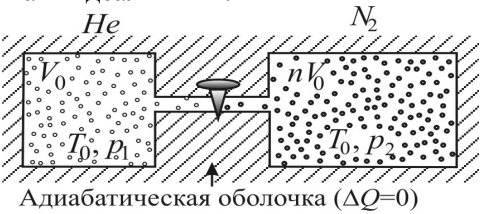


Рис. 17.13. Теплоизолированные сосуды объемом V_0 и nV_0 соединены друг другом тонкой трубкой с краном и заполнены различными газами.

Ответ: $\Delta S = \left[p_1 \ln(n+1) + p_2 \ln(1 + 1/n)\right]V_0 / T_0$.

Задача 17.3.15. Экспериментально полученные для серебра значения теплоемкости C_p при атмосферном давлении и разных температурах приведены в таблице 17.3. Построить график зависимости $S(T)$ серебра.

Таблица 17.3

Значения изобарической теплоемкости C_p серебра при давлении 1 атм для различных температурах

Температура, К	20	40	80	150	250	400	600	1000
C_p, $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	1,72	8,39	17,89	22,97	25,06	25,9	27,1	29,8

Ответ: см. рис. 17.14.

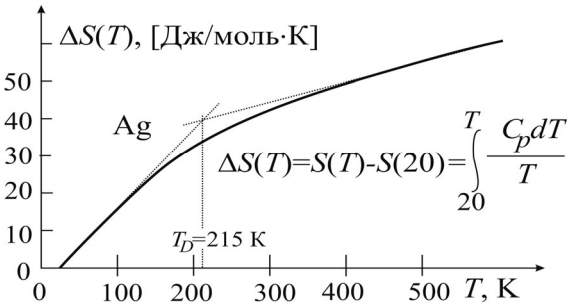


Рис. 17.14. Изменение энтропии $\Delta S(T)$.

Глава 18

ПРИМЕНЕНИЕ *T-S*-ДИГРАММ ДЛЯ АНАЛИЗА ЦИКЛОВ И РАСЧЕТА КПД ТЕПЛОВЫХ МАШИН

18.1. Теоретический материал

Из термодинамического определения энтропии

$$\mathrm{d}S = \frac{\delta Q}{T}$$

следует, что элементарное количество теплоты, получаемое или отдаваемое системой на бесконечно малом участке обратимого процесса, равно:

$$\delta Q = T\mathrm{d}S\,. \qquad (18.1)$$

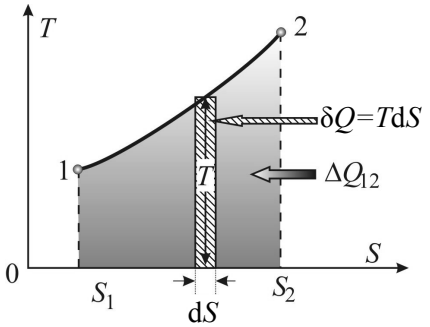


Рис. 18.1. Площадь под кривой процесса на *T–S-диа*грамме численно равна модулю количества теплоты, получаемой или отдаваемой системой.

Если изобразить процесс на ***T–S-диаграмме*** (рис. 18.1), то количество теплоты δQ по модулю численно равно площади прямоугольника со сторонами T и $\mathrm{d}S$ на *T–S-диа*грамме. Поэтому **модуль количества теплоты, получаемой или отдаваемой системой в процессе 1→2**

$$Q_{12} = \int_1^2 T\mathrm{d}S\,, \qquad (18.2)$$

равен площади под кривой процесса в координатах T–S.

Если энтропия возрастает, то система получает теплоту и $Q_{12} > 0$, если энтропия уменьшается, то $Q_{12} < 0$, а если $S = \mathrm{const}$, то $Q_{12} = 0$.

Для **циклического обратимого процесса площадь цикла Σ_{TS} на *T–S*-диаграмме численно равна модулю количества теплоты, получаемого или отдаваемого системой за цикл:**

$$\Sigma_{TS} = \left|\oint \delta Q\right|.$$

Поскольку для ***циклического процесса*** $\oint \delta Q = \oint \delta A$, то площадь цикла Σ_{TS} на *T–S*-диаграмме равна также модулю работы, производимой тепловой машиной за цикл:

$$\Sigma_{TS} = \left|\oint \delta Q\right| = \left|\oint \delta A\right|. \qquad (18.3)$$

Определение знаков теплоты на участках циклического процесса.

Для определения *знаков теплоты* на отдельных участках циклического процесса через точки начала и конца такого участка проводятся линии изоэнтропических процессов. Если в процессе $i \to k$ 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: $Q_{ik} = Q^{-} < 0$.

18.2. Задачи с решениями

Задача 18.2.1. 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. 18.2 *а*). Рабочее тело — идеальный газ. Используя *T-S*-диаграмму, определить КПД такой машины.

Решение

Обратимый цикл Карно имеет простой вид на *T–S*-диаграмме, так как два его участка являются изоэнтропическими. Вид цикла Карно тепловой машины на *T–S*-диаграмме представлен на рис. 18.2 *б*.

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:

$$\oint \delta Q = \oint \delta A = (T_1 - T_2) \cdot \Delta S. \qquad (18.4)$$

Площадь под линией процесса 1→2 равна теплоте, поступающей в систему:

$$Q^{+} = T_1 (S_2 - S_1) = T_1 \Delta S. \qquad (18.5)$$

Используя (18.4) и (18.5), по формуле для КПД тепловой машины находим:

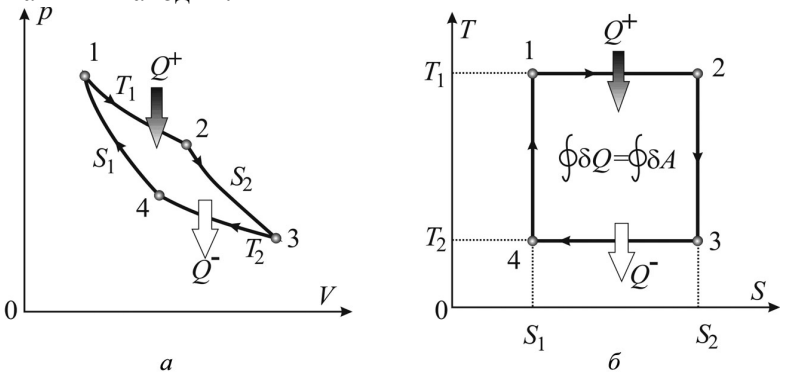


Рис. 18.2. Цикл Карно на *p*-*V* (*а*) и *T*-*S* (*б*) диаграммах**.** (1→2) – изотермический процесс при тепловом контакте рабочего тела с нагревателем с температурой T_1; (2→3) – адиабатическое расширение; (3→4) – изотермическое сжатие при тепловом контакте рабочего тела с холодильником с температурой T_2; (4→1) – адиабатическое сжатие, производимое внешними силами.

$$\eta_{\text{тд}} = \frac{\oint \delta A}{Q^+} = \frac{(T_1 - T_2)\Delta S}{T_1 \Delta S} = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

Как видно, вычисления приведенным здесь способом гораздо проще, чем рассмотренные ранее в **задаче 16.2.1**.

***Ответ*:** $\eta_{\text{тд}} = 1 - \dfrac{T_2}{T_1}$.

Задача 18.2.2. Найти эффективность тепловой машины, работающей по циклу, заданному в *T*–*S*-координатах (рис. 18.3 *а*). Температуры T_1 и T_2 известны. Рабочее тело — идеальный газ.

Решение

Теплота, получаемая газом на каком-либо участке процесса, равна площади под кривой этого процесса 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 $Q = 0$.

Из геометрии *T*–*S*-диаграммы (рис. 18.3) находим:

$$Q_{12} = T_1(S_2 - S_1) = T_1 \Delta S_{12} > 0, \qquad (18.6)$$

$$Q_{23} = \frac{1}{2}(T_1 + T_2)(S_3 - S_2) = -\frac{1}{2}(T_1 + T_2)\Delta S_{12} < 0, \quad Q_{31} = 0.$$

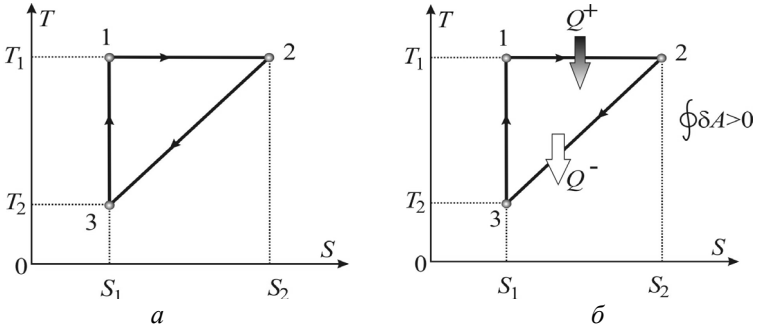


Рис. 18.3. Циклический процесс на *T–S*-диаграмме (*а)*; определение знаков теплоты на участках цикла (*б*).

Изменение энтропии на участках 1–2 и 2–3 по модулю одинаковы: $\Delta S_{23} = -\Delta S_{12}$, $\Delta S_{31} = 0$.

Площадь цикла на *T–S*-диаграмме (площадь треугольника) равна сумме всех количеств теплоты Q_{ik} (с учетом знаков):

$$\oint \delta Q = \oint \delta A = Q_{12} + Q_{23} = \frac{1}{2}\left(T_1 - T_2\right)\cdot \Delta S_{12} > 0\,, \qquad (18.7)$$

следовательно, работающая по данному циклу машина является тепловым двигателем.

По определению КПД теплового двигателя с использованием формул (18.6) и (18.7) получаем:

$$\eta = \frac{\oint \delta A}{Q^+} = \frac{\left(T_1 - T_2\right)\Delta S_{12}}{2T_1 \Delta S_{12}} = \frac{T_1 - T_2}{2T_1}\,. \qquad (18.8)$$

Сравнивая полученное значение с КПД тепловой машины, работающей по циклу Карно в том же температурном интервале,

$$\eta_{\text{К}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

убеждаемся, что $\eta = \frac{1}{2}\eta_{\text{К}}$.

Ответ: $\eta = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)$.

Задача 18.2.3. Один моль идеального газа, находившийся в состоянии с энтропией S_1 при температуре T_1, переходит в

состояние с температурой $T_2 > T_1$ при: *а*) изобарическом; *б*) изохорическом; *в*) адиабатическом обратимых процессах. Изобразить процессы на *T–S* -диаграмме. При каком процессе изменение энтропии газа наибольшее?

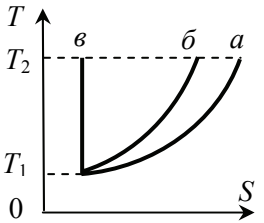


Рис. 18.4. Зависимости температуры *T* идеального газа от энтропии *S* для изобарического (*а*), изохорического (*б*) и адиабатического (*в*) процессов.

Решение

а) Для нахождения функциональной зависимости *T*(*S*) воспользуемся формулой (17.24)

$$\Delta S = \nu\left(C_p \ln\frac{T}{T_1} - R\ln\frac{p}{p_1}\right)$$

для одного моля ($\gamma = 1$) идеального газа при условии, что $p = \text{const}$. В результате этого получаем:

$$\Delta S = C_p \ln\left(T / T_1\right) ,$$

откуда находим *T*(*S*) в изобарическом процессе:

$$T = T_1 e^{(\Delta S / C_p)} . \qquad (18.9)$$

б) Воспользуемся формулой (17.19):

$$\Delta S = S(T,V) - S(T_1,V_1) = \nu\left(R\ln\frac{V}{V_1} + C_V \ln\frac{T}{T_1}\right)$$

для $\gamma = 1$ при условии, что $V = \text{const}$. Получаем:

$$\Delta S = C_V \ln\left(T / T_1\right) ,$$

откуда находим искомую зависимость:

$$T = T_1 e^{(\Delta S / C_V)} . \qquad (18.10)$$

Поскольку для идеального газа $C_p = C_V + R > C_V$, график функции *T*(*S*) при изохорическом процессе (*б*) будет идти более круто, чем при изобарическом процессе (*а*) (рис. 18.4).

в) В ходе адиабатического процесса $S = \text{const}$ и на *T–S*-диаграмме процесс изображается прямой (рис. 18.4).

Из сравнения графиков процессов на рис. 18.4 видно, что самое большое изменение энтропии будет при изобарическом процессе.

Ответ: см. рис. 18.4; наибольшее изменение энтропии будет при изобарическом процессе.

Задача 18.2.4. Идеальный газ участвует в обратимом циклическом процессе 1→2→3→1, где процесс 3→1 — адиабатический (рис. 18.5).

1). На каких участках процесса газ тепло: *а*) отдает; *б*) получает?

2). На каких участках газ: *а*) нагревается; *б*) охлаждается?

3). Сравнить по величине $|\Delta S_{12}|$ и $|\Delta S_{23}|$, $|Q_{12}|$ и $|Q_{23}|$.

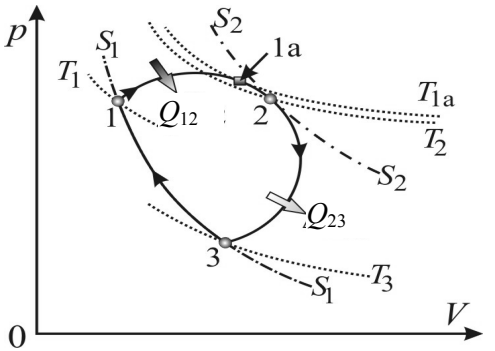


Рис. 18.5. Обратимый циклический процесс 1→1а→2→3→1 (сплошные линии); изотермы — пунктирные линии, изоэнтропические процессы — штрихпунктирные линии.

Решение

1). Поскольку процесс 3–1 — адиабатический, то на этом участке цикла $Q_{31} = 0$.

Для ответа на вопрос задачи проведем мысленно систему адиабат. Чем выше проходит адиабата на *p–V*-диаграмме, тем больше энтропия газа. Адиабата с самой большой энтропией S_2, имеющая общую точку с заданным циклом (касающаяся линии 1–2–3 в точке 2), показана на рис. 18.5 штрих-пунктирной линией. Таким образом, на участке 1–2 энтропия газа повышается, и газ получает тепло: $Q_{12} > 0$, а на участке 2–3 энтропия газа уменьшается, и газ отдает тепло: $Q_{23} < 0$.

2) Проведем систему изотерм через точки 1, 2 и 3, а также самую высокую изотерму, касающуюся линии 1–2–3 в точке 1а. Чем выше проходит изотерма на *p–V*-диаграмме, тем больше температура газа. Из рис. 18.5 видно, что в процессе 3–1 температура газа повышается.

На участке 1–1а цикла температура также возрастает, а на участке 1а–3 — понижается. Видно, что на участке цикла 1а–2 температура газа уменьшается: $T_2 < T_{1а}$ (изотерма, проходящая через точку 2, лежит ниже изотермы, соответствующей самой высокой температуре в цикле, которая достигается в точке 1а), хотя на этом участке цикла газ получает тепло, как следует из проведенного ранее анализа. Следовательно, теплоемкость газа в процессе 1а–2 отрицательна: $C = \delta Q/\mathrm{d}T < 0$.

3). Поскольку точки 1 и 3 лежат на одной адиабате, $S_1 = S_3$. Энтропия является функцией состояния, поэтому её изменение зависит только от начального и конечного значений и не зависит от «хода» процесса. Следовательно,

$$|\Delta S_{12}| = |\Delta S_{23}|.$$

Модуль количества теплоты, получаемой или отдаваемой системой в процессе $i \to k$, равен:

$$|Q_{ik}| = \left|\int_i^k T\mathrm{d}S\right|.$$

Для сравнения $|Q_{12}|$ и $|Q_{23}|$ можно считать, что

$$|Q_{ik}| \approx \langle T_{ik}\rangle \Delta S_{ik},$$

где $\langle T_{ik}\rangle$ — средняя температура в процессе.

Из рис. 18.5 видно, что $\langle T_{12}\rangle > \langle T_{23}\rangle$. Поскольку $|\Delta S_{12}| = |\Delta S_{23}|$, $|Q_{12}| > |Q_{23}|$.

***Ответ*:** 1) в процессе 1–2 газ поглощает тепло, в процессе 2–3 отдает, $Q_{31} = 0$;
2) на участках цикла 1–1а и 3–1 газ нагревается, на участке 1а–3 охлаждается;
3) $|\Delta S_{12}| = |\Delta S_{23}|$; $|Q_{12}| > |Q_{23}|$.

Задача 18.2.5. Один моль идеального двухатомного газа, 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 (рис. 18.6 *а*). Изобразить на *S–T* диаграмме зависимость энтропии от температуры в этих процессах.

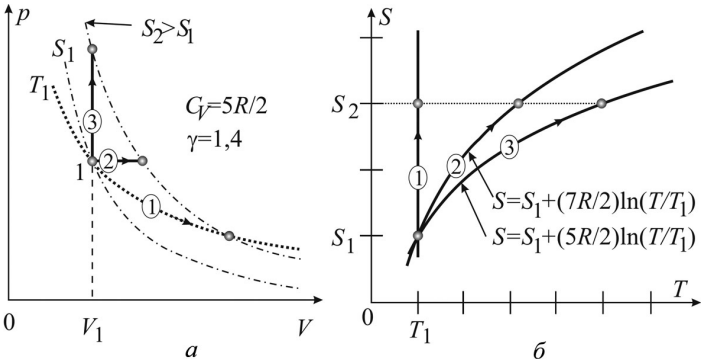


Рис. 18.6. Рассматриваемые в задаче процессы в (p, V) и (S, T) координатах для $C_V = 5R/2$, $\gamma = 1{,}4$.

Решение

Получим уравнения процессов в переменных S-T.

1). При $T = \text{const}$ процесс на S–T-диаграмме изображается прямой линией (рис. 18.6 *б*, прямая 1).

2). При p = const из формулы (17.24) получаем:

$$S = S_1 + C_p \ln(T / T_1) = S_1 + (7R/2)\ln(T/T_1).$$

График процесса приведен на рис. 18.6 *б* (кривая 2).

3). При V = const из формулы (17.19) находим:

$$S = S_1 + C_V \ln(T / T_1) = S_1 + (5R/2)\ln(T/T_1).$$

Поскольку $C_p > C_V$, кривая процесса (3) на S-T-диаграмме идет ниже кривой изобарического процесса (2) (см. рис. 18.6 *б*).

Ответ: кривые процессов представлены на рис. 18.6 *б*.

Задача 18.2.6. Циклический процесс, совершаемый машиной с идеальным газом в качестве рабочего вещества, на T–S-диаграмме имеет вид ромба с диагоналями, параллельными осям T и S (рис. 18.7). Считая известными максимальную T_4 и минимальную T_2 температуры газа в цикле, определить эффективность тепловой машины.

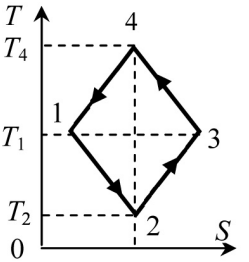


Рис. 18.7. Цикл на T-S-диаграмме.

Решение

Газ получает теплоту на участках 1–2 и 2–3 и отдает на участках 3–4 и 4–1. Поскольку получаемая

теплота меньше отдаваемой, машина, работающая по данному циклу, является или холодильной машиной, или тепловым насосом.

1). Если устройство используется как холодильная машина, её эффективность равна:

$$\eta_{\text{х}} = \frac{Q^{+}_{\text{хм}}}{\left|\oint \delta A\right|} = \frac{Q^{+}_{\text{хм}}}{\left|\oint \delta Q\right|} = \frac{Q_{12} + Q_{23}}{\left|\oint \delta Q\right|}.$$

Модуль количества теплоты равен площади цикла (ромба) на T–S-диаграмме:

$$\left|\oint \delta Q\right| = \frac{1}{2}\left(T_4 - T_2\right)\left(S_3 - S_1\right).$$

Определяем количества тепла, получаемые газом, как площади под кривыми процессов:

$$Q_{12} = \frac{1}{2}\left(T_1 + T_2\right)\left(S_2 - S_1\right); \quad Q_{23} = \frac{1}{2}\left(T_1 + T_2\right)\left(S_3 - S_2\right).$$

Теплота, полученная за цикл холодильной машиной, равна:

$$Q^{+} = Q_{12} + Q_{23} = \frac{1}{2}\left(T_1 + T_2\right)\left(S_3 - S_1\right).$$

Учитывая, что $T_1 = \left(T_2 + T_4\right)/2$, находим холодильный коэффициент машины:

$$\eta_{\text{х}} = \frac{(1/2)\left(T_1 + T_2\right)\left(S_3 - S_1\right)}{(1/2)\left(T_4 - T_2\right)\left(S_3 - S_1\right)} = \frac{T_1 + T_2}{T_4 - T_2} = \frac{3T_2 + T_4}{2(T_4 - T_2)}.$$

2) Если машина является тепловым насосом, то её эффективность определяется по формуле:

$$\eta_{\text{тн}} = \frac{\left|Q^{-}_{\text{тн}}\right|}{\left|\oint \delta A\right|} = \left|\frac{Q_{34} + Q_{41}}{\oint \delta Q}\right|.$$

Количество теплоты, отдаваемой тепловым насосом, равно:

$$Q^{-} = Q_{34} + Q_{41} = \frac{1}{2}\left(T_1 + T_4\right)\left(S_3 - S_1\right).$$

Эффективность теплового насоса составляет:

$$\eta_{\text{тн}} = \frac{Q^{-}}{\oint \delta Q} = \frac{T_1 + T_4}{T_4 - T_2} = \frac{T_2 + 3T_4}{2(T_4 - T_2)}.$$

Ответ: $\eta_{\text{х}} = \dfrac{3T_2 + T_4}{2(T_4 - T_2)}$ или $\eta_{\text{тн}} = \dfrac{T_2 + 3T_4}{2(T_4 - T_2)}$.

Задача 18.2.7. Циклы карбюраторного двигателя и дизеля включают в себя две адиабаты, отвод тепла происходит по изохоре 4–1, а подвод тепла в карбюраторном двигателе происходит по изохоре 2–3, а в дизеле — по изобаре $2'$–3. С помощью *T–S*-диаграмм сравнить КПД карбюраторного двигателя η_V и КПД дизеля η_p, если они имеют одинаковую максимальную температуру T_3 (рис. 18.8 *а*).

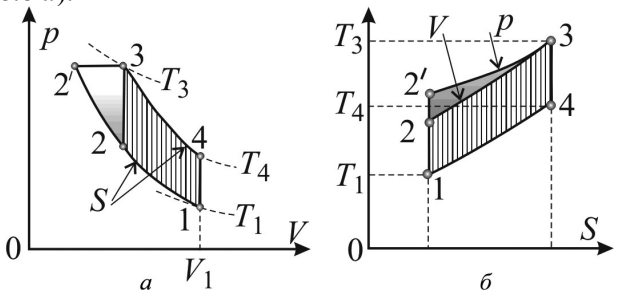


Рис. 18.8. Циклы карбюраторного двигателя (заштрихован) и дизеля (затемнен) на *p-V* и *T-S*-диаграммах при одинаковой максимальной температуре T_3.

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).

В данной задаче *T-S*-диаграмму удобно использовать для анализа количеств тепла, поступающего или отдаваемого рабочим веществом на отдельных участках циклов. Переведем циклы с *p–V*-диаграммы на *T–S*-диаграмму (рис. 18.8 *б*). Площади Σ_{i-j} под кривыми процессов $i \to j$ (с учетом знака) на *T-S*-диаграмме равны подводимой (отводимой) в этих процессах теплоте, что позволяет провести сравнение КПД этих типов двигателей.

Тепло поступает в двигатели на участках цикла 2–3 и $2'$–3, а отводится на участке цикла 4–1.

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 $\eta_p > \eta_V$.

Точный расчет КПД циклов проведен в **задаче 16.2.6**.

Ответ: $\eta_p > \eta_V$.

Задача 18.2.8. Сравнить 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. 18.9 *а*).

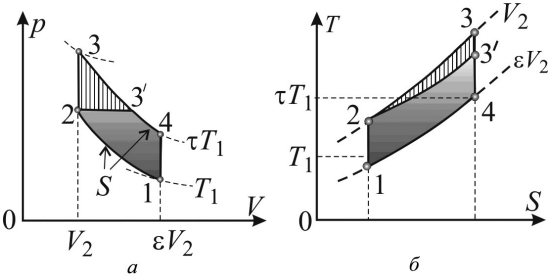


Рис. 18.9. Циклы карбюраторного двигателя (заштрихован) и дизеля (затемнен) на *p–V* и *T–S*-диаграммах при одинаковой степени сжатия $\varepsilon = V_1/V_2$.

Решение

Обозначим состояние с максимальной температурой цифрой 3 для карбюраторного двигателя (подвод теплоты по изохоре) и $3'$ — для дизельного (подвод теплоты по изобаре).

T–S-диаграмму удобно использовать для качественного сравнения КПД двух двигателей. Переведем цикл с *p–V*-диаграммы на *T–S*-диаграмму (рис. 18.9 *б*). Площади Σ_{i-j} под кривыми процессов $i \to j$ (с учетом знака) равны подводимой (отводимой) в этих процессах теплоте.

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 $\eta_p < \eta_V$. Таким образом, КПД карбюраторного двигателя больше (в отличие от соотношения КПД двигателей в предыдущей задаче).

Точный расчет КПД циклов проведен в **задаче 16.2.7**.

Ответ: $\eta_p < \eta_V$.

18.3. Задачи для самостоятельного решения

Задача 18.3.1. Вычислить КПД «половины» цикла Карно (рис. 18.10), равного по площади половине площади цикла Карно. Температуры T_1 и T_2 известны.

Ответ: $\eta = \dfrac{T_1 - T_2}{T_1 + T_2}$.

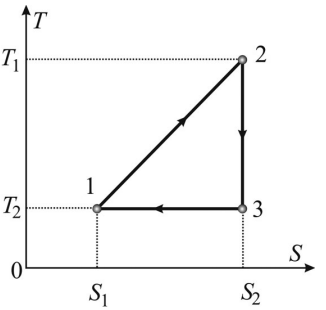


Рис. 18.10. «Половина» цикла Карно в координатах *T-S*.

Задача 18.3.2. Рабочим веществом двигателя, работающего по *циклу Ленуара* (1–2 — изохорическое нагревание, 2–3 — адиабатическое расширение, 3–1 — изобарическое сжатие), является идеальный газ с показателем адиабаты γ. Нарисовать цикл на *p-V*- и *T–S*-диаграммах. Вычислить КПД двигателя, если известна степень повышения давления $\alpha = p_2 / p_1$.

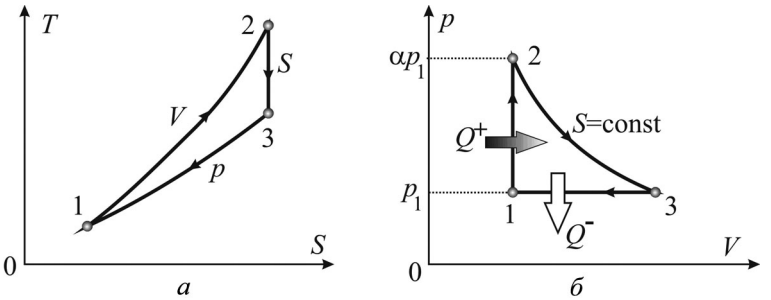


Рис. 18.11. Цикл Ленуара на *T–S* (*а*) и *p–V* (*б*) диаграммах.

Ответ: см. рис. 18.11; $\eta = 1 - \dfrac{\gamma(\alpha^{1/\gamma} - 1)}{\alpha - 1}$.

Задача 18.3.3. Циклический процесс смешанного типа изображен на p–V-диаграмме (рис. 18.12 *а*), причем $V_1/V_2=\varepsilon$, $V_4/V_2=\tau$, $p_3/p_2=\lambda$. Рабочим веществом служит идеальный газ с показателем адиабаты γ. Перевести цикл на T–S-диаграмму. Определить КПД цикла.

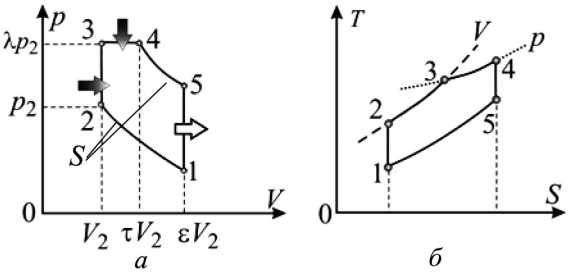


Рис. 18.12. Циклический процесс смешанного типа на p–V (*а*) и T–S (*б*) диаграммах.

Ответ: см. рис. 18.12 *б*; $\eta_p=1-\dfrac{\varepsilon^{1-\gamma}\left(\lambda\tau^{\gamma}-1\right)}{\gamma\lambda(\tau-1)+\lambda-1}$.

Задача 18.3.4. 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. Изобразить процессы на p–V-диаграмме и определить графически, в каком процессе ΔS больше. Сравнить графики $S(T)$ указанных процессов для идеального двухатомного газа.

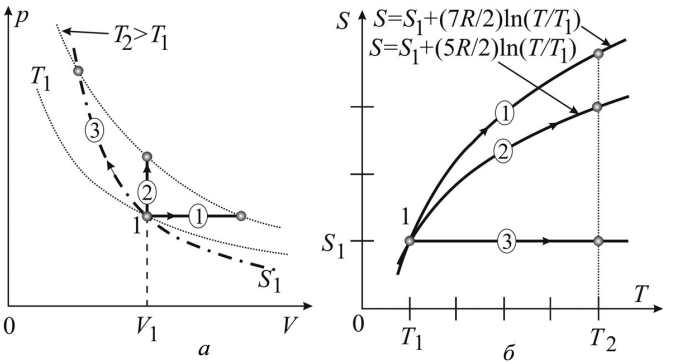


Рис. 18.13. Графики процессов, рассматриваемых в **задаче 18.3.4**, в p–V- и S–T-координатах.

Ответ: см. рис. 18.13; наибольшее изменение энтропии будет в изобарическом процессе.

Глава 19

РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ И ЖИДКОСТИ. УРАВНЕНИЕ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

19.1. 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*** между атомами и молекулами в зависимости от расстояния между ними действуют как *силы отталкивания*, так и *силы притяжения*.

Силы отталкивания преобладают на близких расстояниях и обусловлены кулоновским отталкиванием ядер и электростатическим взаимодействием отрицательно заряженных электронных оболочек. Действие сил отталкивания в реальных газах приводит к тому, что молекулы характеризуются некоторым эффективным объемом, в отличие от молекул идеального газа, которые считаются *материальными точками*.

Притяжение молекул в реальных газах возникает из-за того, что заряды в атомах и молекулах могут быть расположены не вполне симметрично (постоянно или в результате воздействия на молекулу внешнего для нее электрического поля зарядов других молекул). В результате этого молекулы (атомы) становятся электрическими диполями, между которыми возникает диполь-дипольное взаимодействие, называемое *взаимодействием Ван-дер-Ваальса*, приводящее к притяжению молекул друг к другу.

Например, полярные молекулы, в которых центры положительного и отрицательного зарядов не совпадают, такие как HCl, H_2O, NH_3, ориентируются таким образом, чтобы рядом находились концы с противоположными зарядами (рис. 19.1 *а*). Между ними возникают силы притяжения, называемые *ориентационными*, так как они зависят от взаимной ориентации молекул. Сила ориентационного взаимодействия убывает с расстоянием значительно быстрее, чем кулоновская сила взаимодействия заряженных частиц.

Если полярная молекула окажется рядом с неполярными (у которых центры положительного и отрицательного зарядов

совпадают), она начинает влиять на них. Постоянный диполь может индуцировать дипольное распределение зарядов в неполярной молекуле. Под действием заряженных концов полярной молекулы электронные облака неполярных молекул смещаются в сторону положительного заряда, подальше от отрицательного (рис. 19.1 *б*). Неполярная молекула становится полярной, и молекулы начинают притягиваться друг к другу. Такое притяжение молекул называют *индукционным*.

Между неполярными молекулами также может возникнуть притяжение. Электроны, которые находятся в постоянном движении, могут оказаться сосредоточенными с одной стороны молекулы, что приводит к возникновению мгновенного дипольного момента.. Это вызывает перераспределение зарядов в соседних молекулах, и между ними устанавливаются кратковременные силы притяжения. Эти связи очень слабые, однако, они являются наиболее универсальными, так как возникают между любыми молекулами.

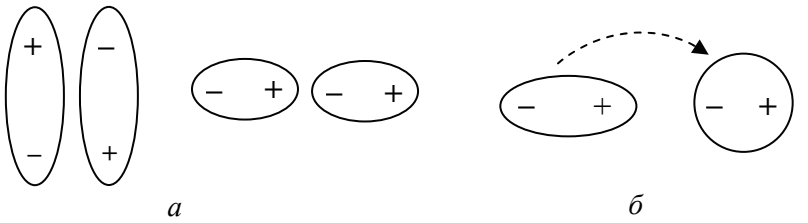


Рис. 19.1. Схематическое изображение возникновения сил притяжения между молекулами в случаях ориентационного (*а*) и индукционного (*б*) взаимодействий.

Энергия всех указанных выше видов сил притяжения пропорциональна $U \sim 1/r^6$, где r — расстояние между молекулами. Как видно, силы притяжения $f = -\dfrac{\partial U}{\partial r} \sim \dfrac{1}{r^7}$ быстро убывают с увеличением расстояния между молекулами, так что в разреженных газах ими можно пренебречь.

Взаимодействие молекул, учитывающее и отталкивание, и притяжение, характеризуется потенциальной энергией U, являющейся функцией расстояния r между центрами молекул. Для модели, в рамках которой молекулы являются сферическими, полная энергия взаимодействия молекул может быть описана **потенциалом Леннарда-Джонса**:

$$U_{\mathrm{LD}} = u_0\left[\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - 2\left(\frac{r_0}{r}\right)^{6}\right] = 4u_0\left[\left(\frac{d}{r}\right)^{12} - \left(\frac{d}{r}\right)^{6}\right], \qquad (19.1)$$

где u_0 — глубина потенциальной ямы, r_0 — равновесное расстояние между частицами, соответствующее минимуму энергии их взаимодействия, называемое *радиусом Ван-дер-Ваальса*, $d = r_0 / \sqrt[6]{2}$ имеет смысл эффективного диаметра молекул.[1]).

Зависимость $U_{\mathrm{LD}}(r)$ представлена на рис. 19.2 *а*, минимум зависимости находится при расстоянии между молекулами $r_0 = d\sqrt[6]{2}$.

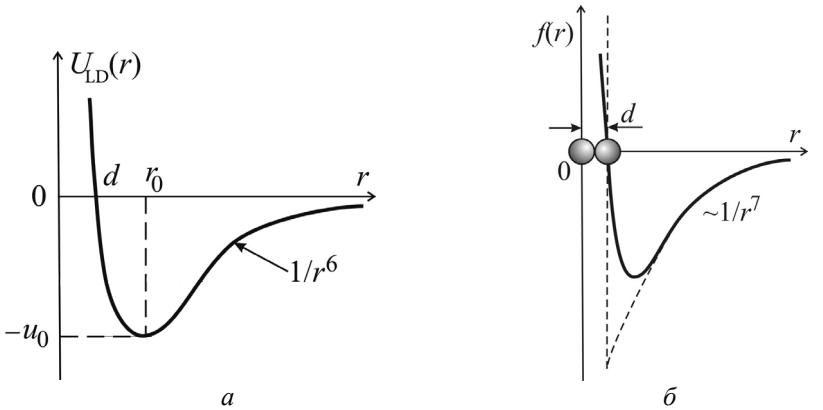


Рис. 19.2. Зависимости полной энергии (*а*) и силы взаимодействия (*б*) двух молекул от расстояния *r* между ними.

Энергия и силы вандерваальсовского 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. В модели Ван-дер-Ваальса молекулы газа — абсолютно твердые шарики диаметром *d*. Силы притяжения молекул достигают наибольшего значения при непосредственном их соприкосновении ($f \to -f_m$ при $r \to d$). Силы отталкивания заменяются бесконечно большой упругой силой, возникающей при

[1]) Формулу (19.1) называют также «потенциал 6-12», поскольку энергия притяжения пропорциональна $1/r^6$, а энергия отталкивания $\sim 1/r^{12}$.

столкновениях молекул ($f \to +\infty$ при $r = d$). Модель Ван-дер-Ваальса является хорошим приближением для газов малой плотности.

На рис. 19.2 *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). При больших r преобладают силы притяжения (силы Ван-дер-Ваальса) между молекулами, на малых расстояниях r (при $r < d$) преобладают силы отталкиваются.

Уравнение состояния реального газа, предложенное Ван-дер-Ваальсом и учитывающее притяжение и отталкивание молекул, имеет следующий вид:

$$\left(p + \nu^2 \frac{a}{V^2}\right)(V - \nu b) = \nu RT\ , \qquad (19.2)$$

где a и b — постоянные, которые определяются из эксперимента, ν — количество молей газа.

Добавка к давлению связана с наличием сил притяжения между молекулами, которые вызывают ***дополнительное давление*** $p_{\text{доп}} = \nu^2 (a/V^2)$ внутри газа, пропорциональное квадрату концентрации $n^2 \sim (\nu / V)^2$ и параметру a. Результирующее ***внутреннее давление*** в газе равно $\left(p + \nu^2 a / V^2\right) = p_{\text{внутр}} = p + p_{\text{доп}}$, где внешнее давление p — это давление на стенки сосуда (измеряемое давление). Наличие дополнительного давления приводит к уменьшению внешнего давления, которое необходимо для удержания газа в заданном объеме.

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. 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. Величина νb называется *исключенным объемом* (исключенным для свободного перемещения).

Постоянные Ван-дер-Ваальса a и b различны для разных газов.

Внутренняя энергия ν молей газа Ван-дер-Ваальса, находящегося в объеме V при температуре T, равна:

$$U(T,V) = U_{\text{кин}} + U_{\text{пот}} = \nu C_V T - \nu^2 \frac{a}{V}. \qquad (19.3)$$

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).

$U(T,V) = \nu C_V T - \nu^2 \dfrac{a}{V}$ является **калорическим уравнением** состояния газа Ван-дер-Ваальса.

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, — от занимаемого газом объема: $U = U(T,V)$. Таким образом, теплоемкость равновесного процесса, в котором участвует реальный газ, выражается соотношением:

$$C = \frac{\delta Q}{\mathrm{d}T} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}. \qquad (19.4)$$

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 $\mathrm{d}V/\mathrm{d}T$, которая является дифференциальной характеристикой процесса. В квадратных скобках (19.4) стоит сумма внешнего давления p и «дополнительного» $(\partial U/\partial V)_T$, величина которого определяется взаимодействием молекул.

Теплоемкость для изохорического ($\mathrm{d}V = 0$) процесса равна

$$C_V = (\partial U/\partial T)_V, \qquad (19.5)$$

В общем случае, теплоемкость для произвольного равновесного процесса можно записать в виде:

$$C = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}. \qquad (19.6)$$

Для реального газа уравнение состояния можно также представить в виде ***вириального уравнения***:

$$p = nk_{\text{B}}T(1 + nB + 2n^2C + ...)\,. \qquad (19.7)$$

В правой части уравнения — бесконечный ряд по степеням концентрации частиц. B и C — второй и третий *вириальные коэффициенты разложения,* не зависящие от концентрации, но являющиеся, в общем случае, функциями температуры. Левую часть уравнения можно представить в виде двух слагаемых:

$$p = p_{\text{ид}} + p_{\text{доп}}\,,$$

где $p_{\text{ид}} = nk_{\text{B}}T$ — давление в идеальном газе, то есть внешнее давление, производимое на систему частиц;

$$p_{\text{доп}} = B \cdot n^2 k_{\text{B}}T + 2C \cdot n^3 k_{\text{B}}T + ... \qquad (19.8)$$

— *дополнительное давление*, обусловленное наличием межмолекулярных сил взаимодействия.

Коэффициенты B и C зависят от температуры и вида потенциала взаимодействия $U(r)$ между молекулами.

При вычислениях параметров реального газа часто используются термические коэффициенты, к которым относятся коэффициент объемного теплового расширения, коэффициент сжимаемости и коэффициент упругости.

Изобарический коэффициент объемного теплового расширения

$$\alpha_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\,. \qquad (19.9)$$

Для веществ, находящихся в конденсированном состоянии (твердых и жидких), коэффициент объемного теплового расширения $\alpha_p << 1$.

Коэффициент сжимаемости

$$\chi = -\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial p}\,. \qquad (19.10)$$

В частности, коэффициент изотермической сжимаемости

$$\chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\,, \qquad (19.11)$$

коэффициент адиабатической сжимаемости

$$\chi_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S . \qquad (19.12)$$

Модуль (коэффициент) упругости — коэффициент теплового изменения давления при постоянном объеме

$$\beta_V = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \qquad (19.13)$$

Коэффициенты изобарического расширения, изотермической сжимаемости и упругости связаны друг с другом соотношением:

$$\frac{\alpha_p}{\chi_T \beta_V} = p . \qquad (19.14)$$

19.2. Задачи с решениями

Задача 19.2.1. В двух цилиндрических сосудах под невесомыми поршнями находится по одному молю кислорода при температуре $T = 400$ К. Какие внешние давления следует создать над каждым из поршней, чтобы объемы сосудов были равны $V_1 = 20 \cdot 10^{-5}\,\text{м}^3$ и $V_2 = 5 \cdot 10^{-5}\,\text{м}^3$ соответственно? Сравнить давления, рассчитанные по модели Ван-дер-Ваальса и по модели идеального газа. Постоянные Ван-дер-Ваальса для кислорода $a = 0{,}13\,\text{м}^6\text{Па/моль}^2$, $b = 3 \cdot 10^{-5}\,\text{м}^3/\text{моль}$.

Решение

Из уравнения Ван-дер-Ваальса (19.2) давление (внешнее давление, давление на стенки сосуда) одного моля газа Ван-дер-Ваальса равно:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} . \qquad (19.15)$$

В уравнении (19.15) отчетливо видна роль постоянных a и b. При больших объемах (малых концентрациях) 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:

$$p_{\text{ид}1} = \frac{RT}{V_1} = \frac{8{,}3 \cdot 400}{20 \cdot 10^{-5}} = 16{,}6 \cdot 10^6 \text{ Па},$$

а по модели Ван-дер-Ваальса

$$p_1 = \frac{RT}{V_1 - b} - \frac{a}{V_1^2} = \frac{8{,}31 \cdot 400}{17 \cdot 10^{-5}} - \frac{0{,}13}{4 \cdot 10^{-8}} \approx 16{,}3 \cdot 10^6 \text{ Па},$$

то есть $p_1 < p_{\text{ид}1}$ на $0{,}3 \cdot 10^6 \text{ Па} \approx 3 \text{ атм}$.

Во втором сосуде давление, рассчитанное по модели идеального газа, равно:

$$p_{\text{ид}2} = \frac{RT}{V_2} \approx \frac{8{,}31 \cdot 400}{5 \cdot 10^{-5}} \approx 66{,}5 \cdot 10^6 \text{ Па},$$

а по модели Ван-дер-Ваальса (19.15):

$$p_2 = \frac{RT}{V_2 - b} - \frac{a}{V_2^2} \approx \frac{8{,}31 \cdot 400}{2 \cdot 10^{-5}} - \frac{0{,}13}{25 \cdot 10^{-10}} \approx 114 \cdot 10^6 \text{ Па}.$$

Таким образом, во втором сосуде $p_2 > p_{\text{ид}2}$ 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 (концентрацией) и температурой.

Так, в первом случае преобладают силы притяжения и давление меньше, чем в отсутствие взаимодействия. Во втором сосуде, где влияние сил отталкивания преобладает над силами притяжения, давление больше, чем было бы при отсутствии взаимодействия.

Ответ: $p_{\text{ид}1} \approx 16{,}6 \cdot 10^6 \text{ Па}$, $p_1 \approx 16{,}3 \cdot 10^6 \text{ Па}$,

$p_{\text{ид}2} \approx 66{,}5 \cdot 10^6 \text{ Па}$, $p_2 \approx 114 \cdot 10^6 \text{ Па}$.

Задача 19.2.2. Один моль некоторого газа находится в закрытом сосуде. При $T_1 = 300$ К давление газа $p_1 = 1{,}14 \cdot 10^7$ Па, а при температуре $T_2 = 400$ К давление $p_2 = 1{,}63 \cdot 10^7$ Па. Объём сосуда $V = 0{,}2$ л. Определить постоянные Ван-дер-Ваальса для данного газа.

Решение

Запишем систему из двух уравнений состояния, составленных на основании условий задачи:

$$\begin{cases} p_1 = \dfrac{RT_1}{V-b} - \dfrac{a}{V^2} \\ p_2 = \dfrac{RT_2}{V-b} - \dfrac{a}{V^2} \end{cases},$$

из которой находим постоянные Ван-дер-Ваальса, характерные для кислорода:

$$a = \frac{V^2\left(p_2T_1 - p_1T_2\right)}{T_2 - T_1} \approx 0{,}13\ \text{м}^6\text{Па/моль}^2,$$

$$b = V - \frac{R\left(T_2 - T_1\right)}{p_2 - p_1} \approx 3\cdot 10^{-5}\ \text{м}^3/\text{моль}.$$

Ответ: $a = \dfrac{V^2\left(p_2T_1 - p_1T_2\right)}{T_2 - T_1} \approx 0{,}13\ \text{м}^6\text{Па/моль}^2$;

$$b = V - \frac{R\left(T_2 - T_1\right)}{p_2 - p_1} \approx 3\cdot 10^{-5}\ \text{м}^3/\text{моль}.$$

Задача 19.2.3. Получить выражение для внутренней энергии ν молей газа Ван-дер-Ваальса, занимающего объем $V >> b$ при температуре T.

Решение

В отличие от идеального газа, внутренняя энергия реального газа включает в себя как кинетическую, так и потенциальную составляющую внутренней энергии, связанную с взаимодействием молекул друг с другом.

Кинетическая составляющая слагается из кинетической энергии движения центра масс молекул и энергии вращательного и колебательного движений 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: $U_{\text{кин}} = U_{\text{кин}}(T)$.

Потенциальная энергия обусловлена потенциальными (зависящими от взаимного расположения молекул) силами притяжения f_a. Вычислим потенциальную энергию газа в объеме V как работу,

которую надо совершить против сил притяжения, чтобы развести молекулы на бесконечно большие расстояния друг от друга, когда взаимодействие между ними отсутствует, а потенциальную энергию взаимодействия можно считать равной нулю.

Дополнительное давление газа Ван-дер-Ваальса за счет взаимного притяжения молекул равно $p_{\text{доп}} = \nu^2 (a/V^2)$. Элементарная работа δA_a против сил притяжения при изменении объема газа на $\mathrm{d}V$ составляет:

$$\delta A_a = -p_{\text{доп}} \mathrm{d}V .$$

Следовательно, потенциальная энергия взаимодействия равна:

$$U_{\text{пот}} = \int \delta A_a = -\int_V^\infty p_{\text{доп}} \mathrm{d}V = -\int_V^\infty \frac{\nu^2 a}{V^2} \mathrm{d}V = \nu^2 \frac{a}{V}\bigg|_V^\infty = -\nu^2 \cdot \frac{a}{V} . \quad (19.16)$$

Как видно из формулы (19.16), потенциальная энергия газа Ван-дер-Ваальса всегда отрицательна, возрастает с увеличением объема (по модулю уменьшается) и стремится к нулю при $V \to \infty$. Это связано с тем, что при увеличении объема реальный газ приближается к идеальному, для которого $U_{\text{пот}} = 0$.

Из (19.16) также следует, что

$$\frac{\partial U_{\text{пот}}}{\partial V} = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{\nu^2 a}{V^2} = p_{\text{доп}} ,$$

а внутреннее давление в газе равно

$$p_{\text{внутр}} = p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T . \quad (19.17)$$

Таким образом, полная внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса выражается формулой:

$$U = U_{\text{кин}}(T) - \nu^2 \frac{a}{V} .$$

При изохорическом процессе полная теплоемкость газа $C = \nu C_V$, равная

$$\nu C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U_{\text{кин}}}{\partial T}\right)_V = \nu \frac{i}{2} R , \quad (19.18)$$

не зависит от температуры. Поэтому кинетическая энергия реального газа, как и идеального, может быть выражена через молярную теплоемкость C_V:

$$U_{\text{кин}} = \nu C_V T .$$

Полная энергия газа Ван-дер-Ваальса (***калорическое уравнение состояния***) имеет вид:

$$U(T,V) = U_{\text{кин}} + U_{\text{пот}} = \nu C_V T - \nu^2 \frac{a}{V}. \qquad (19.19)$$

Ответ: $U(T,V) = \nu C_V T - \nu^2 a / V$.

Задача 19.2.4. Определить изменение внутренней энергии одного моля жидкости при изотермическом расширении от объема $V_{\text{ж}}$ до объема насыщенного пара $V_{\text{нп}} >> V_{\text{ж}}$ (процесс, эквивалентный испарению). Состояние жидкости описывается уравнением Ван-дер-Ваальса.

Решение

Так как в изотермическом процессе изменяется только потенциальная часть внутренней энергии

$$U(T,V) = U_{\text{кин}} + U_{\text{пот}} = \nu C_V T - \nu^2 \frac{a}{V}, \text{ то}$$

$$\mathrm{d}U(T,V) = \mathrm{d}\left(-\nu^2 \frac{a}{V}\right) = \nu^2 \frac{a}{V^2}\mathrm{d}V.$$

Учитывая, что $V_{\text{нп}} >> V_{\text{ж}}$, можно положить $V_{\text{нп}} \to \infty$. Тогда изменение внутренней энергии составит:

$$\Delta U_{\text{исп}} = \int_{V_{\text{ж}}}^{\infty} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V.$$

Для одного моля $\left(\partial U / \partial V\right)_T = a / V^2$. Окончательно получаем:

$$\Delta U_{\text{исп}} = \int_{V_{\text{ж}}}^{\infty} \frac{a}{V^2}\mathrm{d}V = \frac{a}{V_{\text{ж}}}.$$

Таким образом, изменение внутренней энергии жидкости при изотермическом расширении до объема $V \to \infty$ равно модулю потенциальной энергии взаимодействия молекул.

Ответ: $\Delta U_{\text{исп}} = a / V_{\text{ж}}$.

Задача 19.2.5. При постоянной температуре T газ обратимо расширяется от объема V_1 до объема V_2. Постоянные Ван-дер-Ваальса a и b, число молей ν. Рассчитать работу, которую совершает газ, используя: (1) модель идеального газа; (2) модель

газа Ван-дер-Ваальса. Вся ли теплота, получаемая газом извне, идет на совершение работы?

Решение

При изотермическом процессе ($T = \text{const}$) идеальный газ совершает работу

$$A_{T,\text{ид}} = \nu RT \ln(V_2 / V_1),$$

так как $U = \nu C_V T$, $\Delta U = 0$ и $A_{T,\text{ид}} = Q_{T,\text{ид}} - \Delta U = Q_{T,\text{ид}}$.

Следовательно, вся поступающая извне теплота идет на совершение идеальным газом работы.

Работу газа Ван-дер-Ваальса найдем по формуле:

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p \, \mathrm{d}V, \tag{19.20}$$

где давление p выразим из уравнения Ван-дер-Ваальса:

$$p = \frac{\nu RT}{V - \nu b} - \nu^2 \frac{a}{V^2}. \tag{19.21}$$

Подставляя (19.21) в (19.20), находим работу по расширению газа:

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\nu RT}{V - \nu b} - \frac{\nu^2 a}{V^2} \right) \mathrm{d}V = \nu RT \ln \frac{V_2 - \nu b}{V_1 - \nu b} - \nu^2 a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right). \tag{19.22}$$

Количество теплоты, получаемой газом, по первому началу термодинамики равно:

$$Q_{12} = \Delta U_{12} + A_{12}. \tag{19.23}$$

Поскольку внутренняя энергия является функцией состояния, то её изменение в изотермическом процессе равно:

$$\Delta U_{12} = U_2 - U_1 = \nu^2 a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) > 0. \tag{19.24}$$

Подставляя (19.24) и (19.22) в уравнение (19.23), находим количество теплоты, получаемой газом:

$$Q_{12} = \nu RT \ln \frac{V_2 - \nu b}{V_1 - \nu b} > 0. \tag{19.25}$$

Таким образом, в изотермическом обратимом процессе только часть получаемой газом Ван-дер-Ваальса теплоты используется для совершения работы, а другая её часть идет на увеличение внутренней энергии газа ΔU.

Ответ: $A_{12} = \nu RT \ln \dfrac{V_2 - \nu b}{V_1 - \nu b} - \nu^2 a \left(\dfrac{1}{V_1} - \dfrac{1}{V_2} \right)$;

$$Q_{12} = \nu RT \ln \frac{V_2 - \nu b}{V_1 - \nu b}.$$

Задача 19.2.6. Найти в переменных (V, T) выражение для энтропии одного моля газа Ван-дер-Ваальса.

Решение

Согласно термодинамическому определению энтропии,

$$\mathrm{d}S_{\text{ВдВ}} = \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T}\left(\mathrm{d}U + p\mathrm{d}V\right).$$

Используя формулу для внутренней энергии одного моля газа Ван-дер-Ваальса

$$U = C_V T - a/V$$

и выражая p из уравнения Ван-дер-Ваальса для одного моля

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2},$$

получаем:

$$\mathrm{d}S_{\text{ВдВ}} = \frac{1}{T}\left(\mathrm{d}U + p\mathrm{d}V\right) = \frac{1}{T}\left[\mathrm{d}\left(C_V T - \frac{a}{V}\right) + \left(\frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}\right)\mathrm{d}V\right] =$$

$$= C_V \frac{\mathrm{d}T}{T} + R\frac{\mathrm{d}V}{V - b}. \quad (19.26)$$

Интегрируя (19.26) при условии, что $C_V = \text{const}$, для энтропии газа в состоянии с параметрами (T, V) получаем:

$$S = S_0 + C_V \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V - b}{V_0 - b}. \quad (19.27)$$

где S_0 — энтропия газа в состоянии с параметрами (T_0, V_0).

Ответ: $S = S_0 + C_V \ln \dfrac{T}{T_0} + R \ln \dfrac{V - b}{V_0 - b}$.

Задача 19.2.7. Найти уравнение изоэнтропического процесса в T–V-переменных для газа Ван-дер-Ваальса.

Решение

В случае изоэнтропического процесса $\mathrm{d}S = 0$, поэтому уравнение (19.26) принимает вид

$$C_V \frac{\mathrm{d}T}{T} + R\frac{\mathrm{d}V}{V-b} = 0,$$

откуда находим уравнение изоэнтропического (обратимого адиабатического) процесса для газа Ван-дер-Ваальса в переменных T–V:

$$T(V-b)^{R/C_V} = \text{const}. \qquad (19.28)$$

Для идеального газа $b = 0$, и уравнение изоэнтропического процесса приобретает вид:

$$TV^{R/C_V} = \text{const}, \qquad (19.29)$$

что совпадает с известным уравнением адиабатического процесса в идеальном газе, так как для идеального газа $R/C_V = \gamma - 1$, где γ — показатель адиабаты.

Ответ: $T(V-b)^{R/C_V} = \text{const}$.

Задача 19.2.8. Определить изобарический коэффициент теплового расширения и изотермический коэффициент сжимаемости для газа Ван-дер-Ваальса.

Решение

По определению коэффициент теплового расширения равен:

$$\alpha_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \qquad (19.30)$$

Выразим температуру T газа Ван-дер-Ваальса из уравнения (19.2) для одного моля ($\nu = 1$):

$$T = \frac{1}{R}\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V-b). \qquad (19.31)$$

Дифференцируя уравнение (19.31) по объему при постоянном давлении, находим:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{\left(p + a/V^2\right) + (V-b)\left(-2a/V^3\right)}{R},$$

откуда определяем величину

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{\left(p + a/V^2\right) - \dfrac{2a(V-b)}{V^3}} = \frac{R}{RT/(V-b) - 2a(V-b)/V^3} =$$

$$= \frac{V-b}{T - 2a(V-b)^2/(RV^3)}.$$

Подставляя полученное выражение в (19.30), определяем коэффициент объемного теплового расширения:

$$\alpha_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{V-b}{TV - 2a(V-b)^2/(RV^2)}. \qquad (19.32)$$

Если $a \to 0$ и $b \to 0$, то $\alpha \to 1/T$, что согласуется с формулой для коэффициента теплового расширения идеального газа.

Аналогично находим изотермический коэффициент сжимаемости $\chi_T = -(1/V)\left(\partial V/\partial p\right)_T$. Сначала, выразив давление p из уравнения (19.2) и дифференцируя по объему при постоянной температуре, определяем:

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

затем вычисляем коэффициент изотермической сжимаемости:

$$\chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \left[\frac{RTV}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^2}\right]^{-1} = \frac{V^2\left(V-b\right)^2}{RTV^3 - 2a\left(V-b\right)^2}. \qquad (9.27)$$

Ответ: $\alpha_p = \dfrac{1}{V}\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \dfrac{V-b}{TV - 2a(V-b)^2/(RV^2)}$.

$$\chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{V^2\left(V-b\right)^2}{RTV^3 - 2a\left(V-b\right)^2}.$$

Задача 19.2.9. Найти значение разности молярных теплоемкостей $C_p - C_V$ и их отношение $\gamma = C_p / C_V$ для газа Ван-дер-Ваальса в параметрах V, T. Постоянные a и b считать известными.

Решение

По определению молярной теплоемкости

$$C = \frac{\delta Q}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}U + p\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}.$$

1). Запишем первое начало термодинамики

$$\delta Q = \mathrm{d}U + \delta A = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V$$

и полный дифференциал внутренней энергии как функции двух переменных — температуры T и объема V:

$$\mathrm{d}U(T,V) = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V = C_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V.$$

Тогда выражение для молярной теплоемкости примет вид:

$$C = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}. \qquad (19.28)$$

Внутренняя энергия моля реального газа $U(T,V) = C_V T - a/V$,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2}. \qquad (19.29)$$

По формуле (19.28) для молярной теплоемкости C_p в изобарическом процессе с учетом (19.29) получаем:

$$C_p = C_V + \left(p + \frac{a}{V^2}\right)\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \qquad (19.30)$$

Используя выражение для производной $\left(\partial V/\partial T\right)_p$, полученное в **задаче 19.2.8**,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{V-b}{T - 2a(V-b)^2/(RV^3)}$$

и уравнение состояния газа Ван-дер-Ваальса для одного моля

$$p + \frac{a}{V^2} = \frac{RT}{V-b},$$

преобразуем выражение (19.30) к виду:

$$C_p - C_V = \frac{RT}{V-b} \cdot \frac{V-b}{T - 2a\,(V-b)^2/(RV^3)} =$$

$$= \frac{R}{1 - 2a\,(V-b)^2\,/\,(RTV^3)}\,. \qquad (19.31)$$

Заметим, что:

1) изобарический процесс с реальным газом не является политропическим, так как $C_p \neq \text{const}$;

2) при постоянном давлении теплоемкость реального газа всегда *больше теплоемкости идеального газа*, так как часть теплоты (энергии) идет на работу по преодолению сил притяжения молекул.

Отношение теплоемкостей составляет:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = 1 + \frac{R}{C_V} \cdot \frac{1}{1 - 2a(V-b)^2\,/(RTV^3)}\,. \qquad (19.32)$$

Правильность полученных выражений можно проверить, приравняв постоянные a и b нулю. Тогда разность $C_p - C_V = R$, а $\gamma = C_p / C_V = 1 + R/C_V$, что совпадает с формулами для идеального газа.

Ответ: $C_p - C_V = \dfrac{R}{1 - \dfrac{2a(V-b)^2}{V^3RT}}$, $\gamma = 1 + \dfrac{R/C_V}{1 - \dfrac{2a(V-b)^2}{V^3RT}}$.

Задача 19.2.10. Получить вириальное уравнение для газа Ван-дер-Ваальса и определить значения вириальных коэффициентов. Параметры a и b уравнения Ван-дер-Ваальса считать известными.

Решение

Для реального газа уравнение состояния можно представить в виде *вириального уравнения*:

$$p = nk_{\text{B}}T(1 + nB + 2n^2C + \ldots)\,. \qquad (19.33)$$

В правой части уравнения — бесконечный ряд по степеням концентрации частиц, B и C — второй и третий *вириальные коэффициенты разложения*.

Уравнение Ван-дер-Ваальса для реального газа

$$\left(p+\nu^2\frac{a}{V^2}\right)\left(V-\nu b\right)=\nu RT$$

с учетом того, что $\nu = N / N_{\text{A}}$, $n = N / V$, можно переписать в виде

$$\left(p+a_1n^2\right)\left(\frac{1}{n}-b_1\right)=k_{\text{B}}T\,, \qquad (19.34)$$

где постоянные a_1 и b_1 в расчете на одну молекулу равны:

$$b_1=\frac{b}{N_{\text{A}}} \qquad \text{и} \qquad a_1=\frac{a}{N_{\text{A}}^2}\,. \qquad (19.35)$$

Здесь b_1 учитывает бесконечно большие силы отталкивания, не допускающие сближения молекул-шариков на расстояния, меньшие их диаметров.

Величина a_1n^2 имеет смысл *дополнительного давления,* обусловленного силами взаимного притяжения молекул.

Перепишем (19.34) в виде:

$$p=\frac{nk_{\text{B}}T}{1-nb_1}-a_1n^2$$

и учтем, что $\dfrac{1}{1-nb_1}$ можно представить как сумму геометрической прогрессии:

$$\frac{1}{1-nb_1}=\sum_{i=0}^{\infty}(nb_1)^i=1+nb_1+(nb_1)^2+\ldots\,. \qquad (19.36)$$

Тогда вириальное уравнение для газа Ван-дер-Ваальса запишется в виде:

$$p=nk_{\text{B}}T\left[1+n\left(b_1-\frac{a_1}{k_{\text{B}}T}\right)+n^2b_1^2+\ldots\right], \qquad (19.37)$$

или

$$p=nk_{\text{B}}T+n^2\left(b_1k_{\text{B}}T-a_1\right)+n^3b_1^2k_{\text{B}}T+\ldots\,. \qquad (19.38)$$

Сравнивая (19.33) и (19.38), находим второй и третий вириальные коэффициенты для газа Ван-дер-Ваальса:

$$B=b_1-\frac{a_1}{k_{\text{B}}T}\,, \qquad (19.39)$$

$$2C=b_1^2\,. \qquad (19.40)$$

Для других моделей реального газа вириальные коэффициенты имеют иной вид.

Для всех моделей при понижении температуры коэффициент B уменьшается и при некоторой температуре θ обращается в нуль. Значение температуры, при которой второй вириальный коэффициент равен нулю, называется *температурой Флори.*

В модели Ван-дер-Ваальса температура Флори равна

$$\theta = \frac{a_1}{k_B b_1}. \qquad (19.41)$$

При $T < \theta$ преобладают силы притяжения, коэффициент B отрицательный, то есть давление меньше, чем в случае, если бы была использована модель идеального газа. При температуре Флори первый член выражения (19.39), ответственный за силы отталкивания, компенсирует силы притяжения.

Ответ: $B = b_1 - \dfrac{a_1}{k_B T} = \dfrac{b}{N_A} - \dfrac{a}{N_A^2 k_B T}$; $2C = b_1^2 = \dfrac{b^2}{N_A^2}$.

19.3. Задачи для самостоятельного решения

Задача 19.3.1. Один моль газа находится в адиабатической оболочке при температуре T_1. Определить 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 (постоянные a и b уравнения Ван-дер-Ваальса и $C_V = \text{const}$ считать известными).

Ответ: $\Delta S_{(1)} = R \ln \dfrac{V_2}{V_1}$,

$$\Delta S_{(2)} = C_V \ln\left[1 + \frac{a}{C_V T_1}\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right)\right] + R \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b}.$$

Задача 19.3.2. При увеличении объема температура одного моля газа Ван-дер-Ваальса уменьшается по закону $T \sim 1/(V - b)$, где b — параметр уравнения Ван-дер-Ваальса, от значения T_1 до значения T_2. Определить изменение энтропии и теплоемкость газа в этом процессе.

Ответ: $C = C_V - R$, $\Delta S = \left(C_V - R\right)\ln\left(T_2 / T_1\right)$.

Задача 19.3.3. Термическое уравнение состояния для моля реального газа описывается уравнением Бертло: $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{TV^2}$. Определить внутреннюю энергию и $C_p - C_V$ для данного газа.

Ответ: $U = C_V T - \frac{2a}{TV} + U_0$, $C_p - C_V = R\frac{\left[1 + a\frac{V-b}{RT^2V^2}\right]^2}{\left[1 - 2a\frac{(V-b)^2}{RT^2V^3}\right]}$.

Задача 19.3.4. Термическое уравнение состояния для моля реального газа описывается уравнением Клаузиуса: $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T(V+c)^2}$. Определить внутреннюю энергию и $C_p - C_V$ для данного газа.

Ответ: $U = C_V T - \frac{2a}{T(V+c)} + U_0$,

$$C_p - C_V = R\frac{\left[1 + a\frac{V-b}{RT^2(V+c)^2}\right]^2}{\left[1 - 2a\frac{(V-b)^2}{RT^2(V+c)^3}\right]}.$$

Задача 19.3.5. Термическое уравнение состояния для моля реального газа описывается уравнением Дитеричи: $p = \frac{RT}{V-b}\exp\left[-\frac{a}{RTV}\right]$. Определить $\left(\partial U/\partial V\right)_T$ и $C_p - C_V$ для данного газа.

Ответ: $\left(\partial U/\partial V\right)_T = \frac{a}{V(V-b)}\exp\left[-\frac{a}{RTV}\right]$,

$$C_p - C_V = R\frac{\left[1 + a/(RTV)\right]^2}{\left[1 - a(V-b)/(RTV^2)\right]}\exp\left[-\frac{a}{RTV}\right].$$

Глава 20

РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ И ЖИДКОСТИ. КРИТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ГАЗА ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА. РАСШИРЕНИЕ И СМЕШЕНИЕ РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

20.1. Теоретический материал

Изотермы Ван-дер-Ваальса.

Изотермы газа Ван-дер-Ваальса, соответствующие уравнению

$$\left(p+\nu^2\frac{a}{V^2}\right)(V-\nu b)=\nu RT\ ,$$

представлены на рис. 20.1.

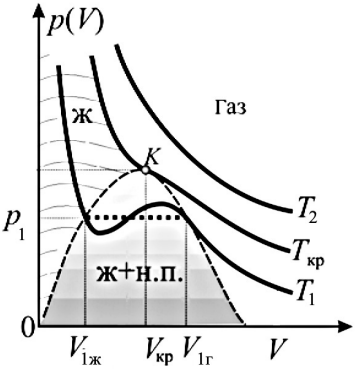


Рис. 20.1. Изотермы газа Ван-дер-Ваальса.

При высоких температурах (при $T > T_{кр}$) или больших объемах (разреженный газ), когда кинетическая энергия газа значительно больше потенциальной энергии,

$$U_{кин}=\nu C_V T >> \left|\nu^2 a/V\right| = \left|U_{пот}\right|,$$

газ Ван-дер-Ваальса можно рассматривать как идеальный, так как силы притяжения, учитываемые постоянной a, не играют существенной роли. При этих температурах изотермы газа Ван-дер-Ваальса имеют вид изотерм идеального газа (см. изотерму при температуре T_2 на рис. 20.1).

При понижении температуры (см. изотерму при температуре $T_1 < T_{кр}$) изотермы газа Ван-дер-Ваальса значительно отличаются от изотерм идеального газа. Они хорошо согласуются с экспериментальными изотермами реального газа всюду, кроме *области двухфазных состояний* (ограничена штриховой линией на рис. 20.1), где реальная изотерма T_1, в отличие от изотермы Ван-дер-Ваальса, имеет горизонтальный участок (пунктирная линия).

Пар, находящийся в термодинамическом равновесии над жидкостью в закрытом сосуде, называется **насыщенным паром**.

При температуре T_1 в области $V_{1ж} < V < V_{1г}$ газ (пар) является *насыщенным паром* (рис. 20.1). При попытке изотермически

увеличить (или уменьшить) концентрацию паров происходит самопроизвольный 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 (рис. 20.1), называется критической, а точка касания — **критической точкой.** Она соответствует ***критическому состоянию***, в котором различие между жидкостью и газом исчезает, т.е. в этом состоянии жидкость и газ имеют одинаковые физические свойства (например, плотность).

Параметры, соответствующие критическому состоянию, называются ***критическими***: критическая температура $T_{кр}$, критический объем $V_{кр}$ и критическое давление $p_{кр}$

При *температуре выше критической* газ можно сжать до плотности, превышающей плотность жидкости, но при этом вещество будет оставаться *в газообразном состоянии*.

Уравнение состояния для ν молей вещества в критической точке имеет вид:

$$p_{кр}V_{кр} = \frac{3}{8}\nu RT_{кр}. \qquad (20.1)$$

Параметры критического состояния и постоянные Ван-дер-Ваальса связаны друг с другом соотношениями (будут выведены позже):

$$\left.\begin{aligned} V_{кр} &= 3b, \\ p_{кр} &= a/(27b^2), \\ T_{кр} &= 8a/(27Rb). \end{aligned}\right\} \qquad (20.2)$$

Из соотношений (20.2) можно выразить постоянные Ван-дер-Ваальса через критические параметры:

$$a = 3p_{кр}V_{кр}^2 = \frac{9}{8}RT_{кр}V_{кр}; \qquad (20.3)$$

$$b = V_{кр}/3. \qquad (20.4)$$

Связь параметров разных вандерваальсовских газов описывается в приведенных параметрах одним и тем же уравнением:

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)\left(\varphi - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}\tau, \qquad (20.5)$$

где ***приведенные параметры*** $\pi = p/p_{кр}$, $\varphi = V/V_{кр}$ и $\tau = T/T_{кр}$ ($p_{кр}$, $V_{кр}$ и $T_{кр}$ — критические параметры вещества).

Уравнение (20.5) выражает **закон соответственных состояний**. Оно не содержит постоянных Ван-дер-Ваальса a и b. Специфика конкретного вещества заключена в значениях $p_{кр}$, $V_{кр}$ и $T_{кр}$, выбранных в качестве масштабных единиц. В приведенных переменных уравнение Ван-дер-Ваальса имеет универсальный характер. Это означает, например, что если два приведенных параметра разных веществ одинаковы, то и третий параметр у них также будет одинаков.

Закон соответственных состояний хорошо выполняется для газов, состоящих из сферических молекул (инертные газы, метан и др.), для других газов наблюдаются отклонения от этого закона.

20.2. Задачи с решениями

Задача 20.2.1. Определить постоянные Ван-дер-Ваальса a и b, если известны значения критической температуры $T_{кр}$ и критического объема $V_{кр}$ 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 для одного моля в виде степенной функции относительно объема:

$$V^3 - \left(\frac{RT}{p} + b\right)V^2 + \frac{a}{p}V - \frac{ab}{p} = 0\,. \qquad (20.6)$$

Так как (20.6) — уравнение третьей степени относительно объема, то, как и всякое кубическое уравнение, оно имеет три корня. При $T < T_{кр}$ все три корня действительные, то есть при фиксированных давлении и температуре $T < T_{кр}$ существуют три состояния с разными объемами.

При $T > T_{кр}$ один корень действительный и два комплексные, при $T = T_{кр}$ все три действительных корня оказываются равны друг другу. При давлении $p_{кр}$ и температуре $T_{кр}$ уравнение (20.6) имеет три равных действительных корня $V_{кр}$ и, следовательно, может быть переписано в виде:

$$\left(V - V_{\text{кр}}\right)^3 = 0,$$

или

$$V^3 - 3V^2 V_{\text{кр}} + 3VV_{\text{кр}}^2 - V_{\text{кр}}^3 = 0. \qquad (20.7)$$

Приравнивая коэффициенты при одинаковых степенях V в (20.6) и (20.7), получаем систему уравнений:

$$\left.\begin{aligned} (RT_{\text{кр}}/p_{\text{кр}}) + b &= 3V_{\text{кр}}, \\ a/p_{\text{кр}} &= 3V_{\text{кр}}^2, \\ ab/p_{\text{кр}} &= V_{\text{кр}}^3. \end{aligned}\right\} \qquad (20.8)$$

Решая систему, находим значения постоянных a и b уравнения Ван-дер-Вальса:

$$\left.\begin{aligned} b &= V_{\text{кр}} / 3 \\ a &= \frac{9}{8} RT_{\text{кр}} V_{\text{кр}}. \end{aligned}\right\} \qquad (20.9)$$

и связь критических параметров (***уравнение критического состояния*** для одного моля вещества):

$$p_{\text{кр}} V_{\text{кр}} = \frac{3}{8} RT_{\text{кр}}. \qquad (20.10)$$

Как видно, уравнение (20.10) отличается от уравнения состояния для одного моля идеального газа только коэффициентом 3/8.

Если известны постоянные Ван-дер-Ваальса, то из (20.8) и (20.9) можно выразить критические параметры для одного моля:

$$\left.\begin{aligned} V_{\text{кр}} &= 3b, \\ p_{\text{кр}} &= a / (27b^2), \\ T_{\text{кр}} &= 8a / (27Rb). \end{aligned}\right\} \qquad (20.11)$$

Замечание. Для решения этой задачи можно воспользоваться тем, что критическая точка является точкой перегиба изотермы Ван-дер-Ваальса, в которой первая $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$ и вторая $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T$ производные равны нулю:

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\Bigg|_{\text{кр}} &= -\frac{RT_{\text{кр}}}{(V_{\text{кр}}-b)^2}+\frac{2a}{V_{\text{кр}}^3}=0,\\ \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T\Bigg|_{\text{кр}} &= \frac{2RT_{\text{кр}}}{(V_{\text{кр}}-b)^3}-\frac{6a}{V_{\text{кр}}^4}=0.\end{aligned}\right\} \qquad (20.12)$$

Решая систему уравнений (20.12), находим значения $V_{\text{кр}}$ и $T_{\text{кр}}$, а из уравнения Ван-дер-Вальса затем определяем $p_{\text{кр}}$. Результаты расчета совпадают с полученными ранее (20.11).

Ответ: $b=\dfrac{V_{\text{кр}}}{3}$, $a=\dfrac{9}{8}RT_{\text{кр}}V_{\text{кр}}$, $p_{\text{кр}}V_{\text{кр}}=\dfrac{3}{8}RT_{\text{кр}}$, $p_{\text{кр}}=\dfrac{a}{27b^2}$.

Задача 20.2.2. Определить плотность воды $\rho_{\text{кр}}$ в критическом состоянии, если постоянные Ван-дер-Ваальса известны:

$$a=0{,}545\ \text{Па}\cdot\text{м}^6/\text{моль}^2,\ b=3{,}1\cdot10^{-5}\ \text{м}^3/\text{моль}.$$

Решение

Плотность моля воды в критическом состоянии равна

$$\rho_{\text{кр}}=\frac{\mu}{V_{\text{кр}}}=\frac{\mu}{3b},$$

где μ — молярная масса воды.

Подставляя численные значения, получаем:

$$\rho_{\text{кр}}=\frac{\mu}{3b}=\frac{18\cdot10^{-3}}{3\cdot3{,}1\cdot10^{-5}}\approx190\ \text{кг/м}^3.$$

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.

Приведем некоторые характеристики воды в разных состояниях:

объем моля плотноупакованного *газа* Ван-дер-Ваальса $b=31\,\text{см}^3$ / 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 $V_\mu = \dfrac{\mu}{\rho} = \dfrac{18\ \text{г/моль}}{1\ \text{г/см}^3} = 18\ \text{см}^3/\text{моль}$.

Ответ: $\rho_{кр} = \dfrac{\mu}{3b} \approx 190\ \text{кг/м}^3$.

Задача 20.2.3. Какой наибольший объем может занимать m = 1кг воды в жидком состоянии? Критическая температура воды $t_{кр}$ = 274ºС, критическое давление $p_{кр} = 21{,}8 \cdot 10^6$ Па.

Решение

Запишем уравнение состояния для ν молей вещества в критической точке:

$$p_{кр} V_{кр} = \frac{3}{8} \nu R T_{кр}.$$

Число молей воды $\nu = m/\mu$, тогда наибольший объем, который может занимать вода в жидком состоянии, равный критическому объему, составляет:

$$V_{max} = V_{кр} = \frac{3}{8} \cdot \frac{mRT_{кр}}{\mu p_{кр}} \approx 4{,}3 \cdot 10^{-3}\,(\text{м}^3) = 4{,}3\ \text{л}.$$

Ответ: $V_{max} = \dfrac{3}{8} \cdot \dfrac{mRT_{кр}}{\mu p_{кр}} \approx 4{,}3 \cdot 10^{-3}\,(\text{м}^3) = 4{,}3\ \text{л}$.

Задача 20.2.4. Один моль углекислого газа находится в критическом состоянии. При изобарном нагревании газа его объем увеличивается в n = 2 раза. Определить изменение температуры газа, если его критическая температура $T_{кр}$ = 304 К.

Решение

Воспользуемся законом соответственных состояний:

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)\left(\varphi - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}\tau,$$

где приведенные параметры $\pi = p/p_{кр}$, $\varphi = V/V_{кр}$ и $\tau = T/T_{кр}$.

По условию задачи давление газа остается постоянным ($p = p_{кр}$) и

$$\pi = p/p_{кр} = 1;$$

молярный объем газа увеличился в n = 2 раза, следовательно,

$$\varphi = V/V_{кр} = 2.$$

Приведенную температуру находим из закона соответственных состояний:

$$\tau = \frac{1}{8}\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)(3\varphi - 1),$$

откуда $T = \tau T_{\text{кр}} = \frac{1}{8}\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)(3\varphi - 1)T_{\text{кр}} = 332{,}5\ \text{К}$.

Температура увеличилась на

$$\Delta T = T - T_{\text{кр}} = 28{,}5\ \text{К}.$$

Ответ: $\Delta T = 28{,}5\ \text{К}$.

Задача 20.2.5. Какую часть объема запаянной трубки (рис. 20.2*а*) должен занимать эфир в жидком состоянии при температуре $T = 300$ К, чтобы при достижении критической температуры $T_{\text{кр}} = 467$ К трубка была заполнена эфиром в критическом состоянии? Молярная масса эфира $\mu = 74 \cdot 10^{-3}$ кг/моль, критическое давление $p_{\text{кр}} = 35{,}6 \cdot 10^5$ Па. При 300 К плотность эфира $\rho = 710$ кг/м^3. Массой паров эфира над жидкостью пренебречь.

Решение

Из уравнения критического состояния эфира

$$p_{\text{кр}} V_{\text{кр}} = (3/8)\nu R T_{\text{кр}},$$

где критический объем по условию задачи равен объему трубки V_0, находим число молей эфира:

$$\nu = \frac{8 p_{\text{кр}} V_0}{3 R T_{\text{кр}}}. \qquad (20.13)$$

С другой стороны, количество молей вещества ν определяет массу m и объем V, занимаемый эфиром при начальной температуре 300 К:

$$\nu = \frac{m}{\mu} = \frac{\rho V}{\mu}. \qquad (20.14)$$

Приравнивая (20.13) и (20.14), получаем:

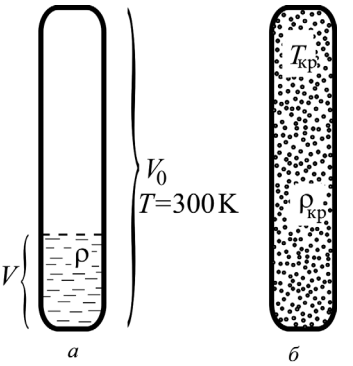


Рис. 20.2. Трубка с эфиром: *а*) эфир в жидком состоянии при $T = 300$ К; *б*) эфир в критическом состоянии (занимает весь объем).

$$\frac{V}{V_0}=\frac{8}{3}\cdot\frac{\mu p_{кр}}{\rho R T_{кр}}=\frac{8\cdot 18\cdot 10^{-3}\cdot 35{,}6\cdot 10^5}{3\cdot 710\cdot 8{,}3\cdot 467}\approx 0{,}25=\frac{1}{4}.$$

Следовательно, чтобы эфир заполнил в критическом состоянии всю трубку, необходимо при $T = 300$ К заполнить только её четвертую часть.

Ответ: $\frac{V}{V_0}=\frac{8}{3}\cdot\frac{\mu p_{кр}}{\rho R T_{кр}}\approx 0{,}25$.

Рис. 20.3. Сосуд с невесомым поршнем, одна часть которого объемом V_1 заполнена газом (слева от поршня). Сосуд окружен адиабатической оболочкой.

Задача 20.2.6. Азот, масса которого равна $m = 7\cdot 10^{-3}$ кг, расширяется в пустоту от объема $V_1 = 5\cdot 10^{-3}$ м^3 до объема $V_2 = 0{,}05$ м^3 (рис. 20.3). Известны критические параметры азота: критический объем $V_{кр} = 12\cdot 10^{-5}$ м^3/моль и критическая температура $T_{кр} = 126$ К. Определить изменение температуры азота, считая, что во время расширения теплообмена с внешней средой не происходит (*процесс Гей-Люссака*), а газ подчиняется уравнению Ван-дер-Ваальса. Сравнить с изменением температуры идеального газа.

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:

$$U_1(V_1,T_1)=U_2(V_2,T_2)\,. \qquad (20.15)$$

С учетом формулы для внутренней энергии газа Ван-дер-Ваальса

$$U=\nu C_V T-\nu^2 a/V\,,$$

где C_V — молярная теплоемкость азота при постоянном объеме, соотношение (20.15) 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:

$$\Delta T = T_2 - T_1 = \nu \frac{a}{C_V}\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right). \qquad (20.16)$$

Так как $V_2 > V_1$, то $\Delta T < 0$, то есть газ охлаждается.

Охлаждение происходит вследствие того, что при расширении газ совершает работу против сил притяжения молекул. Работа совершается за счет уменьшения энергии хаотического теплового движения.

Постоянную Ван-дер-Ваальса a можно выразить через заданные критические параметры с помощью соотношения (20.3):

$$a = (9/8)\, R T_{\text{кр}} V_{\text{кр}}.$$

Полагая для азота (как двухатомного газа) $C_V = 5R/2$, для изменения температуры окончательно получаем:

$$\Delta T = \nu \frac{9 \cdot 2 R T_{\text{кр}} V_{\text{кр}}}{8 \cdot 5R}\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right) = \frac{9}{20}\nu T_{\text{кр}} V_{\text{кр}}\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right) \approx -0{,}3\ \text{K}.$$

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 изменяется: $\Delta T_{\text{ид}} = 0$, так как его внутренняя энергия $U = U(T)$ не зависит от объема.

Ответ: $\Delta T = \dfrac{9}{20}\nu T_{\text{кр}} V_{\text{кр}}\left(\dfrac{1}{V_2} - \dfrac{1}{V_1}\right) \approx -0{,}3\ \text{K}$;

для идеального газа $\Delta T_{\text{ид}} = 0$.

Задача 20.2.7. Два моля газа Ван-дер-Ваальса находятся в адиабатической оболочке при температуре T_1. Найти изменение энтропии газа при его расширении в пустоту от объема V до объема $2V$. Константы Ван-дер-Ваальса a и b и молярную теплоемкость C_V считать известными.

Решение

Температуру газа после его адиабатического расширения в пустоту найдем из условия сохранения внутренней энергии газа в этом процессе:

$$\nu C_V T_1 - \frac{\nu^2 a}{V} = \nu C_V T_2 - \frac{\nu^2 a}{2V},$$

откуда

$$T_2 = T_1 - \frac{\nu a}{2VC_V} = T_1 - \frac{a}{VC_V}. \qquad (20.17)$$

Определим изменение энтропии ν молей газа Ван-дер-Ваальса при изменении его параметров от (T_1,V_1) до (T_2,V_2) (в **задаче 19.2.6** было получено выражение для энтропии одного моля в T–V-переменных).

Согласно термодинамическому определению энтропии,

$$\mathrm{d}S_{\text{ВдВ}} = \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T}\left(\mathrm{d}U + p\mathrm{d}V\right).$$

Используя формулу для внутренней энергии ν молей вандер-ваальсовского газа

$$U(T,V) = \nu C_V T - \nu^2 a/V$$

и выражая p из уравнения Ван-дер-Ваальса:

$$p = \frac{\nu RT}{V - \nu b} - \frac{\nu^2 a}{V^2},$$

получаем:

$$\mathrm{d}S_{\text{ВдВ}} = \frac{1}{T}\left(\mathrm{d}U + p\mathrm{d}V\right) = \frac{1}{T}\left[\mathrm{d}\left(\nu C_V T - \frac{\nu^2 a}{V}\right) + \left(\frac{\nu RT}{V - \nu b} - \frac{\nu^2 a}{V^2}\right)\mathrm{d}V\right] =$$

$$= \nu C_V \frac{\mathrm{d}T}{T} + \nu R \frac{\mathrm{d}V}{V - \nu b}.$$

Интегрируя полученное выражение при $C_V = \text{const}$, для изменения энтропии находим:

$$\Delta S = \nu\left(C_V \ln\frac{T_2}{T_1} + R\ln\frac{V_2 - \nu b}{V_1 - \nu b}\right). \qquad (20.18)$$

Подставляя температуру T_2 (20.17) в формулу (20.18), получаем:

$$\Delta S = 2C_V \ln\frac{T_2}{T_1} + 2R\ln\frac{2V - 2b}{V - 2b} = 2C_V \ln\left(1 - \frac{a}{C_V V T_1}\right) + 2R\ln\frac{2(V - b)}{V - 2b}.$$

Ответ: $\Delta S = 2C_V \ln\left(1 - \dfrac{a}{C_V V T_1}\right) + 2R\ln\dfrac{2(V - b)}{V - 2b}$.

Задача 20.2.8. Два сосуда с объемами V_1 и V_2 соединены трубкой с краном (рис. 20.4). В каждом из них при закрытом кране находится по одному молю одного и того же газа, подчиняющегося

уравнению Ван-дер-Ваальса. До открытия крана температура газа в обоих сосудах была одинакова и равна T_0. 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.

Решение

При смешении газов работа не совершается. Так как процесс является адиабатическим, то полная внутренняя энергия всей системы сохраняется: $U_{\text{до}} = \ = U_{\text{после}}$. Используя выражение для внутренней энергии газа Ван-дер-Ваальса

$$U(T,V) = \nu C_V T - \nu^2 \frac{a}{V},$$

запишем условие неизменности внутренней энергии газов:

$$C_V T_0 - \frac{a}{V_1} + C_V T_0 - \frac{a}{V_2} = 2C_V T - \frac{a}{V_1 + V_2},$$

откуда определяем установившуюся температуру:

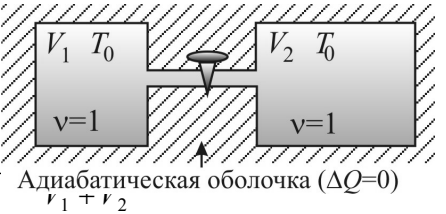


Рис. 20.4. Два сосуда, соединенных трубкой с краном, заполненные одним и тем же газом при температуре T_0.

$$T = T_0 + \frac{a}{2C_V}\left(\frac{4}{V_1 + V_2} - \frac{V_1 + V_2}{V_1 V_2}\right) = T_0 - \frac{a\left(V_2 - V_1\right)^2}{2C_V V_1 V_2 \left(V_1 + V_2\right)}. \qquad (20.19)$$

Следовательно, температура газа изменится на величину:

$$\Delta T = -\frac{a\left(V_2 - V_1\right)^2}{2C_V V_1 V_2 \left(V_1 + V_2\right)} < 0,$$

т.е. газ охладится.

Заметим, что 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 изменяется кинетическая энергия, а, следовательно, и температура.

Подставляя выражение для температуры (20.19) в уравнение конечного состояния, получаем установившееся давление:

$$p = \frac{2RT}{V_1 + V_2 - 2b} - \frac{4a}{(V_1 + V_2)^2} =$$

$$= \frac{2RT_0}{V_1 + V_2 - 2b} - \frac{Ra(V_2 - V_1)^2}{C_V V_1 V_2 (V_1 + V_2)(V_1 + V_2 - 2b)} - \frac{4a}{(V_1 + V_1)^2}.$$

Ответ: температура газа изменится на величину

$$\Delta T = -\frac{a(V_2 - V_1)^2}{2C_V V_1 V_2 (V_1 + V_2)} < 0;$$

$$p = \frac{2RT_0}{V_1 + V_2 - 2b} - \frac{Ra(V_2 - V_1)^2}{C_V V_1 V_2 (V_1 + V_2)(V_1 + V_2 - 2b)} - \frac{4a}{(V_1 + V_1)^2}.$$

20.3. Задачи для самостоятельного решения

Задача 20.3.1. Найти выражения для параметров $T_{кр}$, $V_{кр}$ и $p_{кр}$ 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: $V_{\nu\,кр} = 3\nu b$, $p_{\nu кр} = a/(27b^2)$, $T_{\nu\,кр} = 8a/(27Rb)$;

$$p_{\nu\,кр} V_{\nu\,кр} = \frac{3}{8}\nu R T_{\nu\,кр}.$$

Задача 20.3.2. Используя значения критических параметров для метана $p_{кр} = 45{,}8 \cdot 10^6$ Па, $V_{кр} = 9{,}9 \cdot 10^{-5}$ м^3/моль, $T_{кр} = 191$ К, вычислить постоянные a и b уравнения Ван-дер-Вааальса и оценить радиус молекулы метана.

Ответ: $a = 0{,}135$ Па·м^6/моль^2, $b = 3{,}3 \cdot 10^{-5}$ м^3/моль.

$$r_{CH_4} = \left\{ \frac{b}{\left[(4/3)(\pi N_A)\right]} \right\}^{1/3} \approx 0{,}24 \text{ нм}.$$

Задача 20.3.3. Моль азота находится в адиабатически изолированном сосуде и расширяется в пустоту от начального объема 1 л до конечного 10 л. Найти понижение температуры, если постоянная a в уравнении Ван-дер-Ваальса для азота равна $a = 0{,}135$ Па·м^6/моль^2.

Ответ: $\Delta T = \frac{a}{C_V}\left[\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right] = \frac{2a}{5R}\left[\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right] \approx -5{,}8$ К.

Глава 21

ОХЛАЖДЕНИЕ И СЖИЖЕНИЕ ГАЗОВ. ЭФФЕКТ ДЖОУЛЯ – ТОМСОНА. ЭНТАЛЬПИЯ

21.1. Теоретический материал

Для решения практической задачи *сжижения газов* необходимо сблизить молекулы и уменьшить скорость их теплового 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) — понижение давления газа или жидкости при их прохождении через гидродинамическое сопротивление (кран, вентиль, задвижка, клапан) 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 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. 21.1) с достаточно низкой теплопроводностью (пористой перегородкой может служить, 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 $П_1$ вдвигается в цилиндр, объем V_1 уменьшается, и над газом совершается работа, а поршень $П_2$ 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; 2) *адиабатическая изоляция* цилиндра. Поэтому, процесс Джоуля – Томсона является *изоэнтальпическим*.

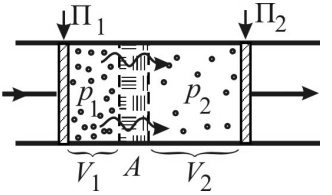


Рис. 21.1. Теплоизолированный цилиндр с пористой перегородкой *A*. Между перегородкой и первым поршнем $П_1$ находится газ под постоянным давлением p_1, а между перегородкой и поршнем $П_2$ — газ под постоянным давлением $p_2 < p_1$.

Изменение температуры газа при его протекании через пористую перегородку называется **эффектом Джоуля – Томсона**, а $\left(\partial T/\partial p\right)_H$ называется ***коэффициентом Джоуля – Томсона***.

Изменение температуры ∂T при малом изменении давления ∂p называется ***дифференциальным эффектом Джоуля–Томсона.*** Коэффициент Джоуля – Томсона для дифференциального эффекта равен:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{V}{C_p}\left[\alpha_p T - 1\right], \qquad (21.1)$$

где $\alpha_p = \frac{1}{V}\left[\frac{\partial V}{\partial T}\right]_p$ — коэффициент объемного теплового расширения, C_p — молярная теплоемкость при постоянном давлении, V — молярный объем газа.

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 $\left(\partial T/\partial p\right)_H > 0$, 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 $\left(\partial T/\partial p\right)_H < 0$, то есть в процессе дросселирования температура газа повышается.

Из дифференциального эффекта (21.1) следует условие для температуры инверсии:

$$T_i \alpha_p = 1 . \qquad (21.2)$$

При атмосферном давлении большинство газов (см. табл. 21.1) имеет достаточно высокую температуру инверсии (около 600ºС). Исключение составляют водород ($T_{инв}$ = –80ºС) и гелий ($T_{инв}$ = –222,5ºС).

Таблица 21.1

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 изменяется на бесконечно малое значение dp. В результате интегрирования (21.1) получаем формулу для ***интегрального эффекта Джоуля – Томсона.***

Полное изменение температуры в процессе Джоуля – Томсона равно:

$$\Delta T = T_2 - T_1 = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \mathrm{d}p \,. \qquad (21.3)$$

Например, при дросселировании от 200 до 1 атм и начальной температуре 17 °С воздух охлаждается на 35 К.

Для *газа Ван-дер-Ваальса* дифференциальный эффект Джоуля — Томсона описывается формулой:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \approx \frac{1}{C_p} \left(\frac{2a}{RT} - b \right), \qquad (21.4)$$

а интегральный эффект — формулой

$$\Delta T = \frac{\Delta p}{C_p} \left(\frac{2a}{RT} - b \right). \qquad (21.5)$$

21.2. Задачи с решениями

Задача 21.2.1. Теплоизолированный цилиндр разделен пористой перегородкой A (рис. 21.1) с достаточно низкой теплопроводностью. Слева от перегородки находится один моль газа под давлением p_1, справа — под давлением $p_2 < p_1$. Газ медленно просачивается через пористую перегородку из объема V_1 в объем V_2. Для поддержания давлений p_1 и p_2 постоянными поршень Π_1 вдвигают в цилиндр, уменьшая объем V_1, а поршень Π_2 выдвигается из цилиндра (процесс Джоуля – Томсона). Получить выражение для коэффициента дифференциального эффекта Джоуля – Томсона $\left(\partial T/\partial p\right)_H$ и определить температуру инверсии.

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): $A_1 = -p_1V_1$, а при переходе во вторую часть — положительна (работу совершает сам газ): $A_2 = p_2V_2$.

Поскольку процесс расширения производится адиабатически ($\Delta Q = 0$), то, согласно I началу термодинамики $\Delta U = -A$, где $\Delta U = U_2 - U_1$ — изменение внутренней энергии газа, а $A = A_1 + A_2$.

Таким образом, получаем:

$$U_2 - U_1 = p_1V_1 - p_2V_2, \text{ или}$$

$$\left(U_2 + p_2V_2\right) = \left(U_1 + p_1V_1\right), \qquad (21.6)$$

то есть в процессе дросселирования газа остается постоянной величина

$$H = U + pV, \qquad (21.7)$$

являющаяся ***энтальпией*** рассматриваемого количества газа.

Из уравнения (21.6) следует, что *процесс Джоуля – Томсона проходит при постоянной энтальпии*, то есть является *изоэнтальпическим*:

$$H = \text{const}, \qquad (21.8)$$

в отличие от рассмотренного ранее *процесса Гей – Люссака* по расширению газа в пустоту (см. **задачу 20.2.6**), в ходе которого сохраняется неизменной внутренняя энергия газа: $U = \text{const}$.

2. Для вычисления дифференциального эффекта Джоуля – Томсона (изменения температуры $\mathrm{d}T$ при малом изменении давления $\mathrm{d}p$) вычислим *дифференциал энтальпии*, выраженный через дифференциалы *энтропии* S и *давления* p:

$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}(U + pV) = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p = (\delta Q - p\mathrm{d}V) + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p =$$

$$= T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p. \qquad (21.9)$$

Поскольку при анализе эффекта Джоуля – Томсона интересна зависимость температуры газа от давления, выберем в качестве независимых переменных давление p и температуру T. Запишем полный дифференциал H как функцию этих двух переменных:

$$\mathrm{d}H(T, p) = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p = C_p\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p. \qquad (21.10)$$

В (21.10) учтено, что для изобарических процессов ($p = \text{const}$) для одного моля вещества:

$$\mathrm{d}H_p(S, p) = \delta Q_p = C_p\mathrm{d}T,$$

где C_p — молярная теплоемкость при постоянном давлении:

$$C_p = \left(\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}T}\right)_p. \qquad (21.11)$$

Производную $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$ выразим, переписав уравнение (21.9) в виде:

$$T\mathrm{d}S = \mathrm{d}H - V\mathrm{d}p\,. \qquad (21.12)$$

Подставив в уравнение (21.9) H как функцию p и T (21.10), получим:

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right]\mathrm{d}p\,.$$

Следовательно,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right]\,.$$

Из условия равенства смешанных частных производных S $\frac{\partial^2 S}{\partial p \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial p}$ следует:

$$\frac{\partial}{\partial p}\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p\right]_T = \frac{\partial}{\partial T}\left\{\frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right]\right\}_p\,.$$

Произведя дифференцирование, приходим к уравнению:

$$\frac{1}{T}\cdot\frac{\partial^2 H}{\partial p \partial T} = -\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T + \frac{1}{T}\cdot\frac{\partial^2 H}{\partial T \partial p} + \frac{V}{T^2} - \frac{1}{T}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p,$$

откуда находим:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\,. \qquad (21.13)$$

Подставляя выражение (21.13) в формулу (21.10), получаем дифференциал энтальпии в параметрах p и T:

$$\mathrm{d}H = C_p\mathrm{d}T + \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]\mathrm{d}p\,. \qquad (21.14)$$

Так как в процессе Джоуля – Томсона $H = \mathrm{const}$ ($\mathrm{d}H = 0$), то из уравнения (21.14) получаем:

$$0 = C_p \mathrm{d}T + \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right] \mathrm{d}p ,$$

откуда коэффициент дифференциального эффекта Джоуля – Томсона, выраженный через измеряемые величины, равен:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{V}{C_p}\left[\frac{T}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - 1\right] . \qquad (21.15)$$

Поскольку $\left(\partial V / \partial T\right)_p / V = \alpha_p$ — коэффициент объемного теплового расширения, окончательно для коэффициента дифференциального эффекта находим:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{V}{C_p}\left[T\alpha_p - 1\right]. \qquad (21.16)$$

Для *идеального* газа $\alpha_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{V}\cdot\frac{R}{p} = \frac{1}{T}$ и

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{V}{C_p}\left[T\alpha_p - 1\right] = 0,$$

то есть в процессе Джоуля – Томсона *изменения температуры* идеального газа *не произойдет*.

3). Из формулы (21.16) следует, что знак коэффициента $\left(\partial T/\partial p\right)_H$ зависит от величины $T\alpha_p$. Температура, при которой коэффициент $\left(\partial T/\partial p\right)_H$ меняет знак, называется ***температурой инверсии T_i*** (при ней $\left(\partial T / \partial p\right)_H = 0$):

$$T_i = 1 / \alpha_p . \qquad (21.17)$$

При температуре опыта $T > T_i$ дифференциальный эффект положителен $\left(\partial T / \partial p\right)_H > 0$, то есть при просачивании газа в область с меньшим давлением *температура понижается*. И наоборот, при температуре опыта $T < T_i$ эффект Джоуля – Томсона отрицателен $\left(\partial T / \partial p\right)_H < 0$, то есть в процессе дросселирования температура газа *повышается*.

Ответ: $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{V}{C_p}\left[\frac{T}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - 1\right]$, $T_i = \frac{1}{\alpha_p}$,

где $\dfrac{\left(\partial V/\partial T\right)_p}{V} = \alpha_p$ — коэффициент объемного теплового расширения

Задача 21.2.2. Получить формулу для дифференциального эффекта Джоуля – Томсона для газа Ван-дер-Ваальса, пренебрегая квадратами и более высокими степенями постоянных a и b в уравнении Ван-дер-Ваальса. Определить температуру инверсии.

Решение

Все расчеты будем проводить для одного моля газа.

Используем формулу (21.16):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{V}{C_p}\left[T\alpha_p - 1\right].$$

Коэффициент объемного теплового расширения газа Ван-дер-Ваальса был вычислен в **задаче 19.2.8**:

$$\alpha_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{V-b}{TV - 2a(V-b)^2/(RV^2)}. \qquad (21.18)$$

В итоге для газа Ван-дер-Ваальса получаем:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{\dfrac{2a}{RT}\left(1-b/V\right)^2 - b}{C_p\left[1 - \dfrac{2a}{RTV}\left(1-b/V\right)^2\right]}. \qquad (21.19)$$

Пренебрежение квадратичными членами по a и b означает выполнение условий:

$$\frac{b}{V} << 1 \quad \text{и} \quad \frac{2a}{RTV} << 1. \qquad (21.20)$$

Это возможно при не очень больших давлениях: до $\left(10^7 \div 10^8\right)$Па. При указанных приближениях (21.20) уравнение (21.19) приобретает вид:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \approx \frac{1}{C_p}\left(\frac{2a}{RT} - b\right). \qquad (21.21)$$

Знак изменения температуры в процессе Джоуля – Томсона 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 (21.19) находим *температуру инверсии*, при которой эффект Джоуля – Томсона для газа Ван-дер-Ваальса равен нулю:

$$T_i = \frac{2a(V-b)^2}{RbV^2}. \qquad (21.22)$$

Для случая, когда $\frac{b}{V} << 1$ и $\frac{2a}{RTV} << 1$, из формулы (21.21) находим приближенное значение температуры инверсии для дифференциального эффекта Джоуля – Томсона:

$$T_i = \frac{2a}{Rb}. \qquad (21.23)$$

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 (21.20) температура инверсии не зависит от объема. Другими словами, формула (21.23) дает предельное значение температуры инверсии при $V \to \infty$.

Ответ: $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \approx \frac{1}{C_p}\left(\frac{2a}{RT} - b\right)$; $T_i = \frac{2a}{Rb}$.

Задача 21.2.3. Определить, при каких температурах гелий в опыте Джоуля – Томсона охлаждается при дросселировании, если критическая температуре гелия $T_{\text{кр}} = 5{,}2$ К и состояние гелия описывается уравнением Ван-дер-Ваальса.

Решение

Температура инверсии T_i и критическая температура $T_{\text{кр}}$ газа Ван-дер-Ваальса связаны с постоянными a и b соотношениями:

$$T_{\text{кр}} = \frac{8a}{27Rb}, \quad T_i = \frac{2a}{Rb}.$$

Таким образом, получаем:

$$T_i = \frac{2a}{Rb} = \frac{2}{R} \cdot \frac{27R}{8} T_{\text{кр}} = 6{,}75\, T_{\text{кр}}. \qquad (21.24)$$

Подставляя данное в задаче численное значение, находим температуру инверсии для гелия:

$$T_i = \frac{27}{4} \cdot 5{,}2 \approx 35 \text{ К}.$$

Следовательно, если исходная температура гелия $T < 35$ К, гелий при дросселировании охлаждается.

Замечание. Формула (21.21) 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: при температурах гелия $T < T_i = 6{,}75 T_{\text{кр}} \approx 35$ К он в процессе дросселирования охлаждается.

Задача 21.2.4. 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: $a = 0{,}139$ Па·м^6/моль^2, $b = 3{,}9 \cdot 10^{-5}$ м^3/моль. Молярная 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 (21.21) получаем формулу для *интегрального эффекта*:

$$\Delta T = \frac{\Delta p}{C_p}\left(\frac{2a}{RT} - b\right). \qquad (21.25)$$

Воспользовавшись (21.25), 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 21.2.5. Газ в процессе Джоуля – Томсона расширяется от начального состояния, в котором он описывается уравнением Ван-дер-Ваальса, до сильно разреженного состояния, в котором газ можно считать идеальным. Найти: 1) изменение температуры ΔT газа в этом процессе (***интегральный эффект Джоуля – Томсона***); 2) уравнение кривой инверсии $T_i(V)$ — зависимость температуры инверсии от начального объема газа, т.е. уравнение такой кривой в координатах (T_i ,V), при переходе через которую эффект Джоуля – Томсона меняет знак.

Решение

1). Пусть в начальном состоянии газ имел температуру T_1 и объем V_1, а в конечном состоянии его параметры (T_2, V_2). Расчеты будем проводить для одного моля газа. Для вычисления интегрального эффекта Джоуля – Томсона в случае газа Ван-дер-Ваальса удобнее исходить непосредственно из условия постоянства энтальпии $H = \text{const}$. Энтальпия моля газа в начальном состоянии (газа Ван-дер-Ваальса) равна:

$$H_{\text{ВдВ}} = C_V T_1 - \frac{a}{V_1} + p_1 V_1 .$$

Считая газ в конечном состоянии идеальным, для энтальпии моля газа после дросселирования можно записать:

$$H_{\text{ид}} = C_V T_2 + p_2 V_2 .$$

Условие постоянства энтальпии $H = \text{const}$ запишется в виде:

$$C_V T_1 - \frac{a}{V_1} + p_1 V_1 = C_V T_2 + p_2 V_2 .$$

Учитывая, что для газа Ван-дер-Ваальса $p_1 = \dfrac{RT_1}{V_1 - b} - \dfrac{a}{V_1^2}$, а для идеального газа $p_2 = RT_2 / V_2$, получаем:

$$C_V T_1 - \frac{a}{V_1} + \frac{RT_1 V_1}{V_1 - b} - \frac{a}{V_1} = \left(C_V + R\right) T_2 ,$$

откуда легко найти интегральное изменение температуры:

$$\left(T_2 - T_1\right)\left(C_V + R\right) = \frac{RT_1 b}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1} ,$$

или в приближении $C_V + R = C_p$:

$$\Delta T = \frac{1}{C_p}\left[\frac{RT_1 b}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1}\right]. \qquad (21.26)$$

Полученная формула (21.26) выражает изменение температуры газа в интегральном эффекте Джоуля – Томсона.

2). Уравнение кривой инверсии получаем, полагая $\Delta T = 0$:

$$T_i = \frac{2a}{Rb}\left[1 - \frac{b}{V_1}\right]. \qquad (21.27)$$

График зависимости T_i от начального объема V_1, описываемый формулой (21.27), представлен на рис. 21.2.

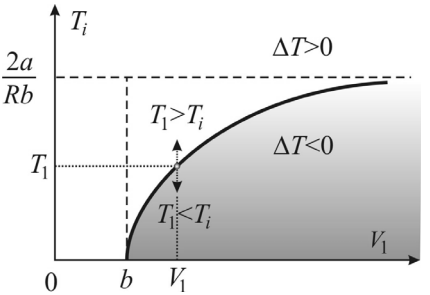


Рис. 21.2. Кривая инверсии интегрального эффекта Джоуля – Томсона.

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 $T_1 < T_i$ (под кривой инверсии на рис. 21.2), то температура газа понижается ($\Delta T < 0$), если $T_1 > T_i$, газ нагревается ($\Delta T > 0$). Чтобы газ, имеющий объем V_1, охлаждался в процессе Джоуля – Томсона, его исходная температура T должна быть меньше T_i (см. рис. 21.2). Для достаточно разреженного газа ($V_1 \to \infty$) температура инверсии равна $2a/Rb$, т.е. совпадает с температурой инверсии (21.23) дифференциального эффекта Джоуля – Томсона.

Ответ: $\Delta T = \frac{1}{C_p}\left[\frac{RT_1 b}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1}\right]$; $T_i = \frac{2a}{Rb}\left[1 - \frac{b}{V_1}\right]$.

Задача 21.2.6. Определить дифференциальное изменение температуры газа $(\partial T/\partial p)_S$ при адиабатическом обратимом расширении (детандировании), считая известными теплоемкость

газа C_p, изобарический коэффициент теплового расширения α_p и начальные параметры газа T и V.

Решение

Поскольку теплоемкость $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$, используем выражение для дифференциала энтальпии dH в естественных переменных (S, p) и в переменных (T, p), удобных для поиска производной $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S$. Изменение энтальпии в естественных переменных для адиабатического (dS = 0) процесса равно:

$$\mathrm{d}H_S = (T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p)_S = V\mathrm{d}p\,. \qquad (21.28)$$

Дифференциал энтальпии в (T, p) переменных был получен в **задаче 21.2.1**:

$$\mathrm{d}H = C_p\mathrm{d}T + \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]\mathrm{d}p\,. \qquad (21.29).$$

Приравнивая выражения для dH в разных переменных, имеем:

$$V\mathrm{d}p = C_p\mathrm{d}T + \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]\mathrm{d}p\,, \qquad (21.30)$$

откуда находим искомый коэффициент:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{T\left(\partial V/\partial T\right)_p}{C_p} = TV\frac{\alpha_p}{C_p}\,. \qquad (21.31)$$

Так как для любого газа $\left(\partial V/\partial T\right)_p > 0$, то любой газ при адиабатическом обратимом расширении (dp < 0) всегда охлаждается (dT < 0).

Ответ: $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = TV\frac{\alpha_p}{C_p}$.

Задача 21.2.7. Сравнить понижение температуры газа при дросселировании $(\mathrm{d}T)_H$ и адиабатическом расширении $(\mathrm{d}T)_S$ при одном и том же понижении давления dp.

Решение

Используя полученную формулу (21.31) для адиабатического процесса

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{T}{C_p}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{TV}{C_p}\alpha_p$$

и формулу (21.16) для процесса дросселирования:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{V}{C_p}\left[T\alpha_p - 1\right],$$

находим различие температурных коэффициентов:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S - \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{TV}{C_p}\alpha_p - \frac{V}{C_p}\left[T\alpha_p - 1\right] = \frac{V}{C_p}.$$

Соответствующее изменение температуры при одном и том же понижении давления dp составляет:

$$(\mathrm{d}T)_S - (\mathrm{d}T)_H = (V/C_p)\,\mathrm{d}p.$$

Полученный результат показывает, что для понижения температуры целесообразнее использовать адиабатическое расширение, а не дросселирование.

Однако процесс дросселирования может регулироваться степенью открытости дроссельного вентиля.

Ответ: $(\mathrm{d}T)_S - (\mathrm{d}T)_H = (V/C_p)\,\mathrm{d}p$; понижение температуры при обратном адиабатическом обратимом расширении газа больше.

Задача 21.2.8. Рассмотрим стационарное ламинарное течение газа по трубе с уменьшающимся сечением (рис. 21.3 *а*). Пусть скорость упорядоченного движения молекул газа в потоке одинакова в поперечном сечении трубы, то есть вся труба может считаться трубкой тока. Рассмотрим малый объем газа, находящийся в состоянии I между двумя сечениями трубы, на котором скорость упорядоченного движения (скорость течения) изменяется от u до $u+\mathrm{d}u$ (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 $\delta\overline{Q}$. Определить изменение удельной энтальпии $\mathrm{d}\overline{H}$ данного

объема газа за то же время dt. Трением газа о стенки трубки пренебречь.

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:

$$\delta A = \delta A' + \delta A'' , \qquad (21.32)$$

где $\delta A'$ — работа газа, идущая на увеличение кинетической энергии выделенной массы газа, $\delta A''$ — работа газа против сил статического давления (*работа проталкивания*).

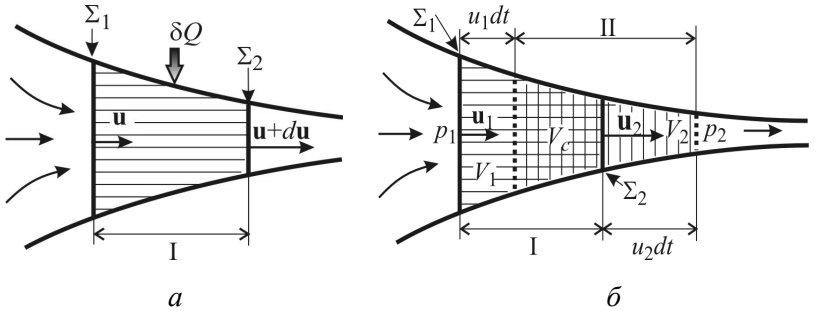


Рис. 21.3. Стационарное течение газа по трубе.

Пусть общий для двух состояний объем газа равен V_c (заштрихован в клеточку). В состоянии I газ занимает объем $V_1 + V_c$, в состоянии II — объем $V_2 + V_c$. Работа газа $\delta A'$ равна разности кинетических энергий объемов газа V_2 и V_1:

$$\delta A' = \frac{1}{2}\Delta m_2 u_2^2 - \frac{1}{2}\Delta m_1 u_1^2 , \qquad (21.33)$$

где скорость в сечении Σ_1 равна $u_1 = u$, а в сечении Σ_2 равна $u_2 = u + \mathrm{d}u$.

Из-за неразрывности потока масса газа в объемах V_1 и V_2 одинакова:

$$\Delta m_1 = \rho_1 V_1 = \rho_2 V_2 = \Delta m_2 = \Delta m , \qquad (21.34)$$

где ρ_1 и ρ_2 — плотности газа в объемах V_1 и V_2 соответственно.

С учетом (21.34) элементарная работа (21.33) по увеличению кинетической энергии может быть записана в виде:

$$\delta A' = \Delta m \cdot u \mathrm{d}u \,. \qquad (21.35)$$

Эта часть работы газа может быть использована и переведена в другие виды энергии. Например, газовый поток может вращать колесо турбины, совершая механическую работу $\delta A_{\text{мех}} = \delta A' = \Delta m \cdot u \mathrm{d}u$.

Работа газа против сил статического давления (работа проталкивания) равна произведению силы давления ($p\Sigma$) на перемещение $u\mathrm{d}t$ в обоих сечениях (с учетом знаков):

$$\delta A'' = -(p_1\Sigma_1)\cdot u_1 \mathrm{d}t + (p_2\Sigma_2)\cdot u_2 \mathrm{d}t = -p_1V_1 + p_2V_2 \,,$$

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

$$\delta A'' = \mathrm{d}(pV) \,. \qquad (21.36)$$

Подставляя выражения (21.35) и (21.36) в (21.32), получаем:

$$\delta A = \mathrm{d}(pV) + \Delta m \cdot u \mathrm{d}u \qquad (21.37)$$

Из первого начала термодинамики для δQ имеем:

$$\delta Q = \mathrm{d}U + \mathrm{d}(pV) + \Delta m \cdot u \mathrm{d}u \,,$$

и учитывая, что $U + pV = H$, получаем:

$$\delta Q = \mathrm{d}H + \Delta m \cdot u \mathrm{d}u \,.$$

Разделив полученное выражение на Δm, получаем значение удельной теплоты и удельной энтальпии:

$$\delta \overline{Q} = \mathrm{d}\overline{H} + u \mathrm{d}u \,,$$

откуда

$$\delta \overline{H} = \mathrm{d}\overline{Q} - u \mathrm{d}u \,. \qquad (21.38)$$

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 $\delta\overline{A}_{\text{тех}} = u\mathrm{d}u$ совершается за счет уменьшения энтальпии газа (21.38):

$$u\mathrm{d}u = -\mathrm{d}\overline{H}\ .$$

2. Учитывая, что $\delta A = p\mathrm{d}V$, запишем (21.37) в виде:

$$p\mathrm{d}V = \mathrm{d}(pV) + \Delta m \cdot u\mathrm{d}u\ . \qquad (21.39)$$

Отсюда для технической работы находим:

$$\delta\overline{A}_{\text{тех}} = u\mathrm{d}u = p\mathrm{d}\overline{V} - \mathrm{d}(p\overline{V}) \ \rightarrow\ \Delta\overline{A}_{\text{тех}} = \int_{V_1}^{V_2} p\,\mathrm{d}\vec{V} - (p_2\vec{V}_2 - p_1\vec{V}_1)\,.$$

Поскольку $\mathrm{d}(pV) = p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p$, элементарную техническую работу можно также записать в виде

$$\delta\overline{A}_{\text{тех}} = u\mathrm{d}u = -\overline{V}\mathrm{d}p\ , \qquad (21.40)$$

где $\overline{V}$ — объем единицы массы. Из (21.40) следует, что знаки du и dp всегда противоположны: скорость увеличивается там, где падает давление.

Ответ: $\delta\overline{H} = \mathrm{d}\overline{Q} - u\mathrm{d}u$.

21.3. Задачи для самостоятельного решения

Задача 21.3.1. Вычислить коэффициент дифференциального эффекта Джоуля – Томсона для двух газов Ван-дер-Ваальса: (1) $a = 0,\quad b \neq 0$; (2) $a \neq 0,\ b = 0$.

Ответ: 1) $\left(\dfrac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \dfrac{-b}{C_p} < 0$, (2) $\left(\dfrac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \dfrac{2a/V}{C_p\left[p - a/V^2\right]}$.

Задача 21.3.2. 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 ºС. Определить температуру пара T_2 за клапаном. Изобарическая теплоемкость пара при температуре T_1 равна C_p = 19,06 Дж/моль.

Ответ: $\Delta T \approx \dfrac{\Delta p}{C_p}\left(\dfrac{2a}{RT} - b\right) \approx -9{,}5\,^\circ\mathrm{C}$.

Глава 22

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

22.1. 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 находятся 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), которая называется ***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.

Вблизи поверхности раздела фаз на расстояниях порядка размеров молекул происходит изменение свойств, характерных для одной фазы, к свойствам, характерным для другой. Этот неоднородный по своим свойствам слой был назван Гиббсом *физической*

---

[*] Существует другое определение фазы: *фазой* называется совокупность частей термодинамической системы, обладающих одинаковыми свойствами, не зависящими от массы.

поверхностью разрыва. У атомов, находящихся в поверхностном слое, меньше соседей, чем у атомов, находящихся в объеме. У них по-другому происходит взаимодействие, устанавливаются другие межатомные расстояния.

Для характеристики поверхностного натяжения используют ***коэффициентом поверхностного натяжения***, который имеет двойной физический смысл – энергетический (термодинамический) и силовой (динамический).

Силовое (динамическое) определение.

σ – это коэффициент пропорциональности между силой поверхностного натяжения df и длиной dl линии разрыва поверхности, на которую действует сила:

$$\mathrm{d}f = \sigma \mathrm{d}l\,, \tag{22.1}$$

то есть *коэффициент* σ *равен силе поверхностного натяжения, действующей на молекулы, находящиеся на линии разрыва поверхности единичной длины*.

Энергетическое (термодинамическое) определение.

Коэффициент поверхностного натяжения жидкости численно равен изотермической работе по созданию единицы площади поверхности раздела фаз.

Рассмотрим мыльную пленку, натянутую на проволочную рамку с подвижной перемычкой *AB* (рис. 22.1).

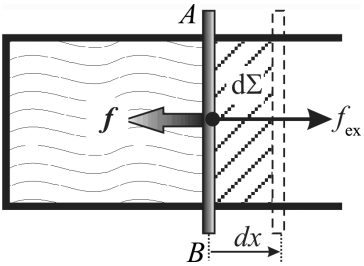


Рис. 22.1. Увеличение на dΣ площади поверхности мыльной пленки, натянутой на проволочную рамку, связано с работой силы f_{ext} при смещении перекладины на dx.

Поверхностная энергия пленки равна полной изотермической работе по созданию всей пленки. Для вычисления работы рассмотрим смещение перекладины на dx (рис. 22.1) 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. 22.1 передняя и задняя), то сила поверхностного натяжения равна $f = -2\sigma\ell$ (знак минус означает, что сила направлена против выбранной оси). Работа внешней силы по перемещению перемычки на расстояние dx составляет:

$$\delta A_{ex\,T} = f_{ex}\mathrm{d}x = 2\sigma l\mathrm{d}x = \sigma\mathrm{d}\Sigma,$$

где $\mathrm{d}\Sigma = 2l\mathrm{d}x$ – 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:

$$A_{ex\,T} = F_{\Sigma} = \sigma \cdot \Sigma. \qquad (22.2)$$

Таким образом, поверхностная энергия пленки представляет собой ***свободную энергию*** поверхностного слоя.

Из (22.2) следует, что *коэффициент поверхностного натяжения жидкости численно равен свободной энергии в расчете на единицу площади поверхности пленки*.

Коэффициент поверхностного натяжения σ измеряется в Н/м.

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. Свободная энергия Гельмгольца F– это термодинамический потенциал, определяемый соотношением:

$$F = U - TS. \qquad (22.3)$$

Является функцией естественных переменных T и V:

$$\begin{aligned} \mathrm{d}F &= \mathrm{d}(U - TS) = \mathrm{d}U - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T = \\ &= (T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V) - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V. \end{aligned} \qquad (22.4)$$

Изменение свободной энергии при изотермическом процессе равно элементарной работе термодинамической системы:

$$-\delta A = \mathrm{d}(U - TS) \qquad (22.5)$$

Если свободная энергия уменьшается, то система совершает работу $\delta A > 0$, равную убыли свободной энергии:

$$\delta A_T = -\Delta F = F_1 - F_2. \qquad (22.6)$$

Свободная энергия Гельмгольца является той частью внутренней энергии, которая может быть переведена в работу в изотермическом процессе. Вторая часть внутренней энергии, равная TS, не может быть превращена в работу в том же процессе и называется *связанной энергией*. Связанная энергия определяется хаотическим тепловым движением частиц системы.

В системе с фиксированными температурой и объемом положение устойчивого равновесия соответствует минимуму свободной энергии Гельмгольца. Для такой системы никакие изменения макроскопических параметров невозможны.

Свободная энергия измеряется в кДж/моль или кДж/кг.

Пузыри и капли. *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 жидкости. Отличие пузыря от полости только в том, что пузырь имеет две поверхности раздела "жидкость – пар", а полость – только одну.

Давление Лапласа. Изменение давления $\Delta p = \left| p_{\text{вн}} - p_{\text{внеш}} \right|$ 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. Капиллярное давление создается силами поверхностного натяжения, действующими по касательной к поверхности раздела. Искривление поверхности раздела ведет к появлению составляющей, направленной внутрь объема одной из контактирующих фаз.

Для произвольной формы поверхности раздела фаз

$$\Delta p = \left| p_{\text{вн}} - p_{\text{внеш}} \right| = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right), \qquad (22.7)$$

где r_1 и r_2 – главные радиусы кривизны поверхности.

Для сферической капли $r_1 = r_2 = r$ и $\Delta p = \left| p_{\text{вн}} - p_{\text{внеш}} \right| = 2\sigma / r$.

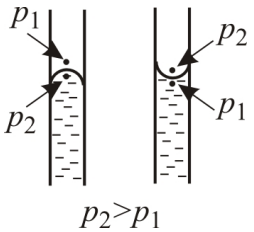


Рис. 22.2. Жидкость в капиллярной трубке, не смачивающая стенки трубки (слева) и смачивающая (справа)

При наличии искривленной поверхности раздела жидкость – пар давление всегда больше со стороны центра кривизны поверхности $p_2 > p_1$ (рис. 22.2).

В случае ***пузыря*** (тонкой сферической оболочки, образованной жидкостью, внутри и снаружи которой находится пар) давление пара внутри сферы больше давления в жидкой оболочке на $2\sigma / r$, которое, в свою очередь, больше давления пара снаружи пузыря также на $2\sigma / r$. Таким образом, давление пара внутри пузыря больше, чем снаружи, на $p_i - p_e = 4\sigma / r$.

Смачивание и растекание. 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. 22.3)**.**

Линия пересечения всех трех поверхностей раздела, называемая ***линией смачивания***, замкнута и образует так называемый ***периметр смачивания***.

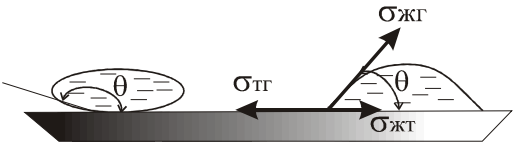


Рис. 22.3. Капля жидкости на поверхности твердого тела в случае несмачивания (рис. слева) и в случае смачивания (рис. справа).

Краевой угол смачивания θ – это угол между касательной к поверхности жидкости, проведенной через точку соприкосновения трех сред, и поверхностью твердого тела, измеренный внутри жидкости. Он зависит от величины 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***:

$$\sigma_{тг} = \sigma_{жт} + \sigma_{жг} \cos\theta, \qquad (22.8)$$

где $\sigma_{тг}$, $\sigma_{жт}$, $\sigma_{жг}$ – 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) $\theta < 90°$ $(\cos\theta > 0)$ – ограниченное *смачивание* поверхности жидкостью ($\sigma_{тг} > \sigma_{жт}$);

2) равновесный угол θ не устанавливается ($\theta \approx 0$) – полное смачивание (*растекание*), когда капля растекается в тонкую пленку (при $\sigma_{тг} > \sigma_{жт} + \sigma_{жг}$);

3) $\theta > 90°$ $(\cos\theta < 0)$ – *несмачивание* ("плохое смачивание") поверхности жидкостью ($\sigma_{тг} < \sigma_{жт}$);

4) $\theta \approx \pi$ – полное несмачивание.

Капиллярные явления – физические явления в жидких средах, вызванные искривлением их поверхности, граничащей с другой жидкостью, газом или собственным паром. Искривление поверхности обусловлено поверхностным натяжением жидкости и приводит к появлению разности давлений (капиллярное давление) по обе стороны от поверхности раздела, в результате чего, например, жидкость способна изменять свой уровень в трубках, узких каналах произвольной формы, пористых телах.

В поле сил тяжести (или сил инерции, например, при центрифугировании пористых образцов) поднятие жидкости в капиллярах происходит в случаях смачивания каналов жидкостями, а понижение уровня жидкости – при несмачивании.

22.2. Задачи с решениями

Задача 10.2.1. Какую работу A против сил поверхностного натяжения надо совершить, чтобы при постоянной температуре разделить сферическую каплю ртути диаметром $d_1 = 2{,}0$ мм на две одинаковые капли? Коэффициент поверхностного натяжения ртути $\sigma = 0{,}470$ Н/м.

Решение

Свободная энергия поверхности одной капли, имеющей диаметр d_1, равна $F_1 = \sigma \cdot \pi d^2$. Изотермическая работа по разделению капли равна изменению свободной энергии ΔF поверхностного слоя:

$$A = \Delta F = 2F_2 - F_1 = \pi\sigma\left(2d_2^2 - d_1^2\right). \qquad (22.9)$$

Масса первоначальной капли

$$m_1 = \frac{4}{3}\rho\,\pi\left(\frac{d_1}{2}\right)^3 = \frac{\pi\rho}{6}d_1^3.$$

Поскольку масса жидкости в процессе разделения капель не меняется, масса каждой из новых капель равна:

$$m_2 = m_1 / 2 = \frac{\pi\rho}{12}d_1^3 = \frac{\pi\rho}{6}d_2^3,$$

откуда находим диаметр d_2 новых капель:

$$d_2 = d_1 / \sqrt[3]{2}. \qquad (22.10)$$

Свободная энергия поверхностей новых капель составляет:

$$2F_2 = 2\sigma \cdot \pi d_2^2 = 2\sigma\pi d_1^2 / 2^{2/3} = \pi\sigma d_1^2\sqrt[3]{2}.$$

По формуле (22.9) находим работу по разделению капли:

$$A = \pi\sigma\left(2d_2^2 - d_1^2\right) = \pi\sigma d_1^2\left(2^{4/3} - 1\right) \approx 80 \text{ мкДж}.$$

Ответ: $A = \pi\sigma d_1^2\left(2^{4/3} - 1\right) \approx 80$ мкДж.

Задача 22.2.2. На концах стеклянной трубки с краном (рис. 22.4) созданы два мыльных пузыря разных радиусов. Что будет происходить с пузырями после открытия крана?

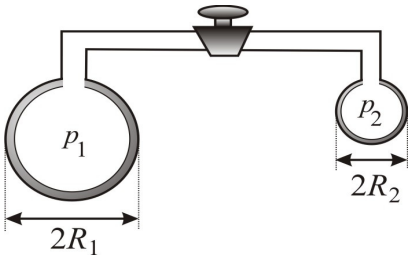


Рис. 22.4. Два мыльных пузыря на концах стеклянной трубки.

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.

Ответ: Воздух перетечет из меньшего пузыря в больший.

Задача 22.2.3. Какую работу надо совершить, чтобы выдуть мыльный пузырь радиусом $r = 5$ см? Определите давление Лапласа внутри пузыря. Процесс создания пузыря считать изотермическим. Коэффициент поверхностного натяжения мыльного раствора $\sigma = 0{,}023$ Н/м .

Решение

Часть работы A_1 затрачивается на создание двух (внутренней и внешней) поверхностей, обладающих свободной энергией

$$A_1 = F_\Sigma = 2\left(\sigma 4\pi r^2\right). \qquad (22.11)$$

Другая часть внешней работы A_2 идет на сжатие воздуха, который попадает в пузырь, от атмосферного давления p_A до давления внутри пузыря:

$$p_i = p_A + 4\sigma / r \approx \left(10^5 + 1{,}84\right)\text{Па} .$$

При изотермическом процессе вторая часть работы равна:

$$A_2 = -\nu RT \ln\frac{V_\text{к}}{V_\text{н}} = -p_i V_\text{к} \ln\frac{p_A}{p_i} = p_i\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)\ln\frac{p_i}{p_A} =$$

$$= \left(p_A + \frac{4\sigma}{r}\right)\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)\ln\left(1 + \frac{4\sigma}{p_A r}\right).$$

Таким образом, для полной работы получаем:

$$A = A_1 + A_2 = 8\sigma\pi r^2 + p_A\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)\left(1 + \frac{4\sigma}{p_A r}\right)\ln\left(1 + \frac{4\sigma}{p_A r}\right).$$

Поскольку $\frac{4\sigma}{p_A r} << 1$, то $\ln\left(1 + \frac{4\sigma}{p_A r}\right) \approx \frac{4\sigma}{p_A r}$, и работа по выдуванию пузыря равна:

$$A \approx 8\pi r^2\sigma + \frac{16}{3}\pi r^2\sigma = \frac{40}{3}\pi r^2\sigma \approx 2,4\cdot 10^{-3}\,\text{Дж}.$$

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 22.2.4. 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. 22.5. Границей соприкосновения всех трех фаз является окружность в плоскости, перпендикулярной плоскости рисунка. На элемент длины dl этой окружности действуют три силы поверхностного натяжения, стремящиеся сократить площадь поверхности раздела соответствующих сред: $f_{12} = \sigma_{12}\mathrm{d}l$ (между водой и маслом), $f_{13} = \sigma_{13}\mathrm{d}l$ (между водой и исследуемой жидкостью), $f_{23} = \sigma_{23}\mathrm{d}l$ (между маслом и исследуемой жидкостью).

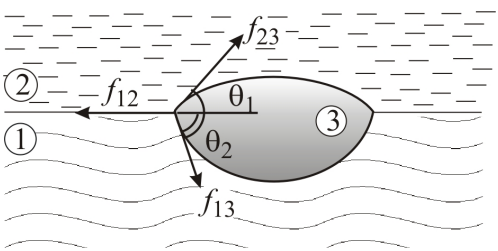


Рис. 22.5. Капля жидкости 3 на границе раздела жидкостей 1 и 2.

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*:** капля не растечется при $\sigma_{12} < \sigma_{23} + \sigma_{13}$.

Задача 22.2.5. Две параллельные стеклянные пластины частично погружены в смачивающую их жидкость (рис. 22.6). Расстояние между пластинами *d*, их ширина *l*. Плотность жидкости ρ, коэффициент поверхностного натяжения σ, краевой угол смачивания θ. Найти силу *f*, с которой пластины притягиваются друг к другу.

Решение

Согласно принципу сообщающихся сосудов, давления в точках 1 и 2 (рис. 22.6) одинаковые: $p_1 = p_2 = p_A$. Давления в точках 2 и 3 отличаются на величину давления, создаваемого столбом жидкости:

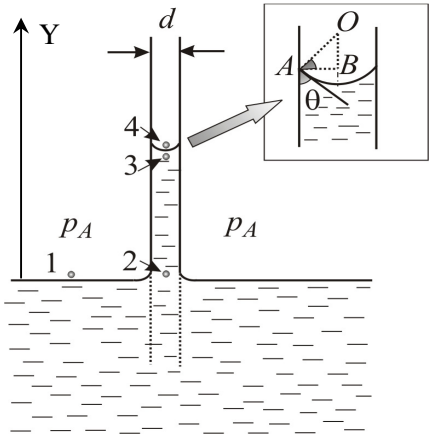


Рис. 22.6. Две параллельные пластины, частично погруженные в смачивающую их жидкость.

$$p_2 = p_3 + \rho g h. \quad (22.12)$$

Давления в точках 3 и 4 отличаются на величину лапласовского давления под искривленной поверхностью, причем давление в точке 4 (со стороны центра кривизны) больше:

$$p_3 = p_4 - \Delta p. \quad (22.13)$$

Давление Лапласа равно:

$$\Delta p = \sigma\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{\infty}\right) = \frac{\sigma}{R}, \quad (22.14)$$

где R – радиус кривизны в направлении, перпендикулярном пластинам, а в направлении вдоль пластин радиус кривизны бесконечно большой.

Так как давление над жидкостью в капилляре равно атмосферному: $p_4 = p_A$, то из уравнений (22.12) – (22.14) получаем:

$$\rho g h = \sigma / R.$$

Радиус кривизны поверхности жидкости определяется краевым углом θ и расстоянием *d* между пластинами (см. вставку

рис. 22.6). Угол $\angle OAB = \theta$ (как углы с взаимно перпендикулярными сторонами). Из ΔOAB находим:

$$R = \frac{AB}{\cos\theta} = \frac{d}{2\cos\theta}.$$

Таким образом, высота подъема жидкости между пластинами составляет:

$$h = \frac{2\sigma\cos\theta}{\rho g d}.$$

Направим ось Y перпендикулярно плоской поверхности жидкости; точка $y = 0$ находится на поверхности жидкости (см. рис. 22.6). 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 $p_i = p_A - \rho g y$ 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

$$\mathrm{d}f = l\mathrm{d}y\left(p_A - p_i\right) = l\mathrm{d}y(\rho g y).$$

Результирующая сила, действующая на каждую из пластин, составляет:

$$f = \int_0^h l\rho g y\,\mathrm{d}y = \frac{1}{2}\rho g l h^2 = \frac{1}{2}\rho g l\left(\frac{2\sigma\cos\theta}{\rho g d}\right)^2 = \frac{2l\sigma^2\cos^2\theta}{\rho g d^2}.$$

При полном смачивании ($\theta = 0$) сила притяжения пластин имеет максимальное значение:

$$f_m = \frac{2\ell\sigma^2}{\rho g d^2}.$$

Ответ: $f = \dfrac{2\ell\sigma^2}{\rho g d^2}\cos^2\theta$.

Задача 22.2.6. Две стеклянные пластинки, составляющие малый двугранный угол α, погружены в жидкость, полностью их смачивающую (рис. 22.7). Определить высоту поднятия жидкости $y(x)$ в зависимости от расстояния x до вершины двугранного угла. Плотность жидкости ρ.

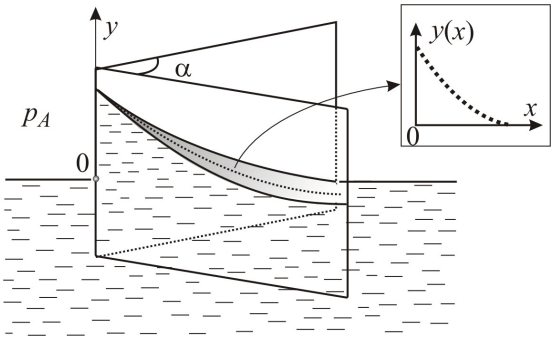


Рис. 22.7. Две стеклянные пластинки, составляющие двугранный угол α, погруженные в жидкость, полностью их смачивающую.

Решение

При полном смачивании первый главный радиус кривизны поверхности (затемненной на рис. 22.7) на расстоянии x от вершины угла равен половине расстояния между пластинами: $r_1(x) = x \cdot \mathrm{tg}(\alpha/2)$. 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:

$$\Delta p(x) = \sigma\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) \approx \frac{\sigma}{r_1} = \frac{\sigma}{x\,\mathrm{tg}(\alpha/2)}.$$

Аналогично решению **задачи 22.2.5** из равенства $\Delta p(x) = \rho g y(x)$ для $y(x)$ получаем гиперболическую зависимость:

$$y(x) = \frac{\sigma}{\rho g x tg(\alpha/2)}. \qquad (22.15)$$

Для определения коэффициента поверхностного натяжения жидкости σ можно провести измерения $y(x)$, построить зависимость $y(1/x)$, которая будет линейной, а затем по угловому коэффициенту наклона графика вычислить σ.

Ответ: $y(x) = \dfrac{\sigma}{\rho g x tg(\alpha/2)}$.

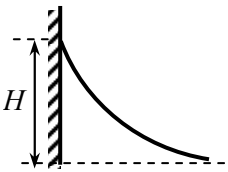


Рис. 22.8. Смачивающая жидкость возле вертикальной длинной стенки.

Задача 22.2.7. Определить высоту поднятия H смачивающей жидкости плотности ρ

возле вертикальной длинной стенки (рис. 13.15). Коэффициент поверхностного натяжения жидкости σ, краевой угол равен Θ.

Решение

Так как стенка длинная, один из радиусов кривизны поверхности жидкости можно считать равным бесконечности.

Направим ось X горизонтально, а ось Y вертикально вверх, совместив начало координат с горизонтальной поверхностью жидкости. Выделим элемент боковой поверхности длины Δl и ширины dh, находящийся на высоте y (см. рис. 22.9). Давление внутри жидкости вблизи этого элемента равно

$$p = p_0 + \rho g(H - y),$$

где p_0 – атмосферное давление.

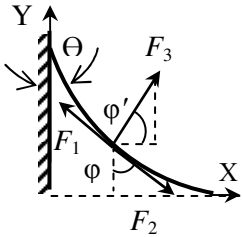


Рис. 22.9. К решению задачи 22.2.7.

На выделенный элемент поверхности действуют силы поверхностного натяжения F_1 и F_2, направленные под некоторым углом друг к другу и равные $\sigma\Delta l$, и разность сил давления в жидкости и атмосферного

$$F_3 = \rho g(H - y)\Delta l\, \mathrm{d}h.$$

Ширина элемента dh связана с её проекциями на оси X и Y соотношениями:

$$\mathrm{d}x = \mathrm{d}h \sin\varphi \text{ и } \mathrm{d}y = \mathrm{d}h \cos\varphi,$$

где φ – угол между касательной к выделенной площадке и вертикальной осью Y.

При равновесии сумма горизонтальных (как и вертикальных) проекций сил натяжения и силы давления равна нулю, т. е.

$$\sigma\Delta l(\sin\varphi_1 - \sin\varphi_2) = \rho g(H - y)\Delta l\, \mathrm{d}h \cos\overline{\varphi}.$$

Учитывая, что $\mathrm{d}h\cos\varphi = \mathrm{d}y$ и при малых изменениях угла φ, $\sin\varphi_1 - \sin\varphi_2 \approx -\cos\varphi\, \mathrm{d}\varphi$ (знак "минус" появляется потому, что угол φ с увеличением y уменьшается, следовательно, $\varphi_1 < \varphi_2$), приходим к уравнению:

$$-\sigma\cos\varphi\, \mathrm{d}\varphi = \rho g(H - y)\mathrm{d}y,$$

интегрируя которое с использованием условий, что при $y = H$ $\varphi = \Theta$ и при $y = 0$ $\varphi = \pi/2$, получаем:

$$-\int_{\pi/2}^{\theta} \sigma\cos\varphi\, \mathrm{d}\varphi = \rho g \int_0^H (H - y)\, \mathrm{d}y \;\rightarrow\; 1 - \sin\theta = \rho g H^2/(2\sigma),$$

откуда находим высоту поднятия жидкости возле стенки:

$$H = \sqrt{\frac{2\sigma}{\rho g}(1 - \sin\theta)}.$$

Ответ: $H = \sqrt{\frac{2\sigma}{\rho g}(1 - \sin\theta)}$.

Задача 22.2.8. 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 ($\theta < 90°$), тонут в воде. Маленькие по размерам частицы ценного минерала, плохо смачиваемые водой ($\theta > 90°$, рис. 22.10), захватываются пузырьками воздуха и, концентрируясь на границе вода – воздух, выносятся в виде пены на поверхность воды. На рис. 22.10 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.

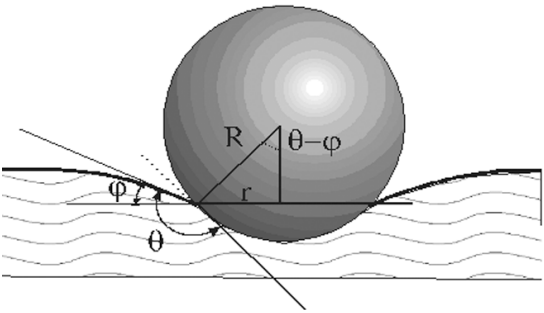


Рис. 22.10. Гидрофобная сферическая частица радиусом R на плоской горизонтальной поверхности воды: θ – краевой угол, r – радиус окружности смачивания.

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.

Решение

Линией разрыва поверхности жидкости является окружность с радиусом $r = R\sin(\theta - \varphi)$, где θ – краевой угол смачивания (рис. 22.10), φ – угол, характеризующий глубину погружения частицы в жидкость. Для гидрофобной сферической частицы, изображенной на рис. 22.10, флотирующая сила, уравновешивающая (совместно с силой Архимеда) силу тяжести, равна

$$f_f = f\sin\varphi = 2\pi r\sigma\sin\varphi = 2\pi R\sin(\theta - \varphi)\sigma\sin\varphi. \quad (22.16))$$

Максимальное значение, которое достигает флотирующая сила при вариации угла φ, находится из условия $\left(\mathrm{d}f_f / \mathrm{d}\varphi\right)\big|_{\varphi^*} = 0$, откуда $\varphi^* = \theta/2$ и

$$f_f = 2\pi R\sigma\sin^2(\theta/2). \quad (22.17)$$

Из (22.17) 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: $m = \dfrac{2\pi R\sigma}{g}\sin^2\left(\dfrac{\theta_m}{2}\right)$.

Задача 22.2.9. Зная коэффициент поверхностного натяжения мыльной воды σ и температурный коэффициент dσ/dT, найти внутреннюю энергию и энтропию поверхностного слоя мыльной пленки.

Решение

При увеличении поверхности пленки на dΣ над ней надо произвести работу $\delta A_{ex} = \sigma\mathrm{d}\Sigma$. Сама пленка при этом совершает работу $\delta A_\Sigma = -\sigma\mathrm{d}\Sigma$. По первому началу термодинамики

$$\delta Q = \mathrm{d}U_\Sigma + \delta A_\Sigma = \mathrm{d}U_\Sigma - \sigma\mathrm{d}\Sigma, \text{ откуда}$$

$$\mathrm{d}U_\Sigma = T\mathrm{d}S + \sigma\mathrm{d}\Sigma.$$

Свободная энергия равна $F = U - TS$, поэтому

$$\mathrm{d}F = \mathrm{d}U_\Sigma - S\mathrm{d}T - T\mathrm{d}S = -S\mathrm{d}T + \sigma\mathrm{d}\Sigma. \quad (22.18)$$

Отсюда $S_\Sigma = -\left(\dfrac{\partial F}{\partial T}\right)_\Sigma$.

Так как свободная энергия поверхности равна $F_\Sigma = \sigma\Sigma$ и коэффициент поверхностного натяжения не зависит от площади пленки, для *энтропии* поверхностного слоя получаем:

$$S_\Sigma = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_\Sigma = -\Sigma \cdot \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_\Sigma. \quad (22.19)$$

Следовательно,

$$F_\Sigma = U_\Sigma + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_\Sigma T = U_\Sigma - T\Sigma \cdot \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_\Sigma,$$

откуда определяем *внутреннюю энергию* пленки:

$$U_\Sigma = F_\Sigma - \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_\Sigma T = \left(\sigma - T\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}T}\right)\Sigma. \quad (22.20)$$

Если пленка расширяется <u>изотермически</u>, ей надо сообщить количество тепла

$$Q_\Sigma = \Delta U_\Sigma - \sigma\Delta\Sigma = -T\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}T}\Delta\Sigma. \quad (22.21)$$

Тепло, сообщенное единице поверхности пленки при изотермическом расширении, равно:

$$q = -T\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}T}. \quad (22.22)$$

Величина q называется *теплотой образования единицы поверхности* пленки.

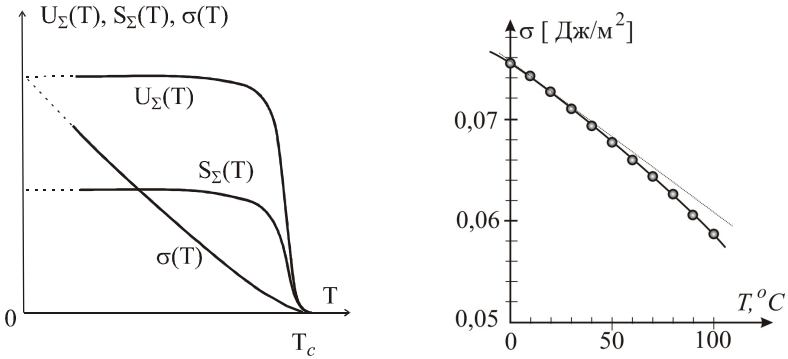
Эксперимент показывает, что с ростом температуры коэффициент поверхностного натяжения σ уменьшается приблизительно линейно (рис. 22.11 б): $\sigma = C_1 - C_2 T$, где C_1 – константа и $\partial\sigma/\partial T = -C_2 \approx \mathrm{const}$. Это означает, согласно (22.19) и (22.20), что избыточные значения энтропии и внутренней энергии в области физической поверхности разрыва практически не изменяются (рис. 22.11 а) вплоть до критической температуры T_c:

$$S = -\Sigma\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_\Sigma = \Sigma C_2 = \mathrm{const},$$

$$U_\Sigma = \Sigma\left[\sigma - T\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_\Sigma\right] = \Sigma\left[C_1 - C_2T + C_2T\right] = \Sigma C_1 = \text{const}\,.$$

Отметим, что внутренняя энергия и энтропия обеих фаз (в объемах) при повышении температуры значительно изменяются.

В связи с уменьшением коэффициента поверхностного натяжения с ростом температуры теплота q образования единицы поверхности пленки положительна.



(а) (б)

Рис. 22.11. (а) – 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 $0^\circ\text{C} \le T \le 100^\circ\text{C}$.

Ответ: $U_\Sigma = \left(\sigma - T\dfrac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}T}\right)\Sigma$, $S_\Sigma = -\Sigma\cdot\left(\dfrac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_\Sigma$.

22.3. Задачи для самостоятельного решения

Задача 22.3.1. В *опыте Плато* капля оливкового масла опускается в раствор спирта в воде (рис. 22.12). Концентрация спирта подбирается такой, чтобы плотность раствора была равна плотности оливкового масла. При этом сила тяжести капли масла уравновешивается силой Архимеда, и капля приобретает сферическую форму, соответствующую минимальной

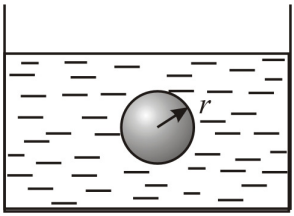


Рис. 22.12.. Сферическая капля оливкового масла в водно-спиртовом растворе.

площади ее поверхности. Зная радиус капли и коэффициент поверхностного натяжения на границе капля-спирт, получить формулу Лапласа.

Ответ: из равенства работы разности сил давления $(p_i - p_e)\mathrm{d}V = (p_i - p_e)\cdot 4\pi r^2 \mathrm{d}r$ и увеличения свободной энергии поверхности капли $\mathrm{d}F = \sigma \mathrm{d}\Sigma = \sigma \mathrm{d}(4\pi r^2) = 8\pi\sigma r \mathrm{d}r$ при мысленном увеличении радиуса капли на dr получаем: $(p_{\text{вн}} - p_{\text{внеш}}) = 2\sigma / r$.

Задача 22.3.2. На какую высоту поднимется вода ($\sigma = 0{,}0728$ Н/м) по капиллярной цилиндрической трубке, радиус которой 0,1 мм? Смачивание полное.

***Ответ*:** $h = \dfrac{2\sigma}{\rho g R} = \dfrac{2\cdot 0{,}0728}{10^3\cdot 10\cdot 0{,}1\cdot 10^{-3}} = 0{,}1456\,\text{м} = 14{,}56\,\text{см}$.

Задача 22.3.3. На сколько выше поднимется вода в трубке с внутренним радиусом R = 1 мм при температуре t_1 = 20ºС, чем при температуре t_2 = 100ºС? Плотность воды и коэффициент поверхностного натяжения при температуре T_1: $\rho_1 = 0{,}998\,\text{г/см}^3$, $\sigma_1 = 7{,}28\cdot 10^{-2}$ Н/м; а при температуре T_2: $\rho_2 = 0{,}958\,\text{г/см}^3$, $\sigma_2 = 5{,}89\cdot 10^{-2}$ Н/м.

***Ответ*:**

$$\Delta h = \frac{2}{gR}\left(\frac{\sigma_1}{\rho_1} - \frac{\sigma_2}{\rho_2}\right) = 0{,}24 \text{ см.}$$

Задача 22.3.4. На стеклянный стержень, частично погруженный в жидкость, одета стеклянная трубка (рис. 22.13). Радиус стержня $R_1 = 0{,}98$ см, внутренний радиус трубки $R_2 = 1$ см, плотность жидкости ρ. Смачивание полное. Определить высоту поднятия жидкости в зазоре между стержнем и трубкой.

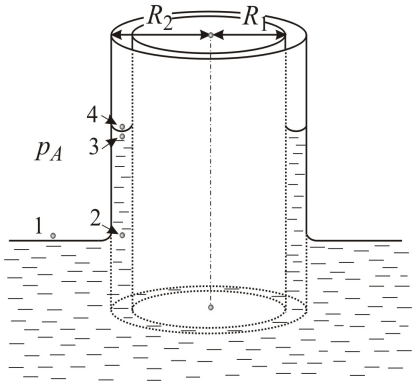


Рис. 22.13. Стеклянные стержень и трубка, погруженные в жидкость.

***Ответ*:** $h = \dfrac{1}{\rho g}\Delta p = \dfrac{2\sigma}{\rho g\left(R_2 - R_1\right)}$.

Задача 22.3.5. Какую минимальную работу необходимо совершить при стандартных условиях (p = 1атм, t = 25ºС), чтобы диспергировать m = 100 г бензола на капли радиусом $r = 10^{-3}$ мм? Коэффициент поверхностного натяжения бензола $\sigma = 2{,}9\cdot 10^{-2}$ Н/м, плотность $\rho = 0{,}899$ г/см^3.

***Ответ*:** $\Delta A_{\text{внеш}} = \dfrac{3m\sigma}{\rho r} \approx 9{,}3$ Дж .

Глава 23

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

23.1. Теоретический материал

Фазовый переход (фазовое превращение) – переход между различными макроскопическими состояниями (фазами) системы, состоящей из большого числа частиц, происходящий при определенных значениях внешних параметров (температуры T, давления p, магнитного поля и т. п.) в так называемой ***точке фазового перехода***. В узком смысле ***фазовый переход*** – это скачкообразное изменение некоторых физических свойств вещества при непрерывном изменении внешних параметров.

При фазовых переходах могут разрушаться и/или создаваться как новые межмолекулярные связи, так и изменяться внутримолекулярные связи. В многокомпонентных системах фазовые переходы происходят при химических реакциях. При этом изменяются внутримолекулярные связи.

Различают фазовые переходы двух родов.

Фазовыми переходами I рода называются переходы, при которых скачком меняются такие термодинамические характеристики вещества, как плотность, концентрация компонент; в единице массы выделяется или поглощается вполне определенное количество теплоты, носящее название *теплоты перехода*.

Примерами фазовых переходов I рода являются переходы вещества из одного *агрегатного состояния* в другое (плавление, испарение, конденсация и пр.). ***Агрегатное состояние*** – это состояние одного и того же вещества в различных интервалах температур и давлений: твердое, жидкое, газообразное и состояние плазмы.

Фазовыми переходами II рода называются переходы, при которых некоторая физическая величина, равная нулю с одной стороны от точки перехода, постепенно растет (от нуля) при удалении от точки перехода в другую сторону. При этом плотность и концентрации молекул изменяются непрерывно, теплота не выделяется и не поглощается.

Примерами фазовых переходов II рода являются возникновение сверхпроводимости в металлах и сплавах, появление самопроизвольной (спонтанной) поляризации вещества при переходе ди-

электрик –сегнетоэлектрик, переход парамагнетик – ферромагнетик, переход жидкого гелия в сверхтекучее состояние и т.п.

Следует отметить, что существуют системы, фазовые переходы в которых одновременно обладают чертами как фазовых переходов первого рода, так и второго. Такие переходы свойственны, например, полимерам, 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. ***Фазовое равновесие –*** это сосуществование без изменения сколь угодно долго соприкасающихся между собой фаз.

К фазовым переходам I рода между различными агрегатными состояниями относятся следующие переходы:

$$\text{газ} \underset{\textit{Испарение}}{\overset{\textit{Конденсация}}{\leftrightarrow}} \text{жидкость,}$$

$$\text{жидкость} \underset{\textit{Плавление}}{\overset{\textit{Кристаллизация}}{\leftrightarrow}} \text{твердое тело,}$$

$$\text{твердое тело} \underset{\textit{Конденсация}}{\overset{\textit{Сублимация}}{\leftrightarrow}} \text{газ.}$$

Парообразование – переход вещества из конденсированной фазы (жидкой или твердой) в газовую. ***Паром*** называется газообразное состояние вещества в условиях, когда газовая фаза может находиться в равновесии с жидкой или твёрдой фазами того же вещества. При низких давлениях и высоких температурах свойства пара приближаются к свойствам идеального газа.

Различают *насыщенный* и *ненасыщенный* пар химически чистых веществ. *Насыщенный пар* — пар, достигший термодинамического равновесия со своей жидкостью. *Ненасыщенный пар* — пар, не достигший такого термодинамического равновесия. При данной температуре давление ненасыщенного пара всегда меньше давления насыщенного пара. У разных жидкостей динамическое равно-

весие с паром наступает при различной плотности пара. Причина этого заключается в различии сил межмолекулярного взаимодействия

Испарение – переход вещества из жидкого или твёрдого агрегатного состояния в газообразное (пар). Обычно под испарением понимают переход жидкости в пар, происходящий на свободной поверхности жидкости. Он 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.

Конденсация – переход вещества вследствие его охлаждения или сжатия из газообразного состояния в конденсированное (жидкое или твёрдое). Конденсация пара возможна только при температурах ниже критической для данного вещества. При конденсации выделяется то же количество теплоты, которое было затрачено на испарение сконденсировавшегося вещества.

Сублимация (***возгонка***) – переход вещества из твердого состояния в газообразное, минуя жидкую фазу. Возможна во всём интервале температур и давлений, при которых твёрдая и газообразная фазы сосуществуют.

Плавление – переход вещества из твёрдого состояния в жидкое. Происходит с поглощением теплоты.

Отвердевание (***кристаллизация***) – переход жидкости в твердое кристаллическое состояние.

Отметим основные особенности фазовых переходов I рода.

1) При переходе поглощается (или выделяется) некоторое количество теплоты, называемое ***скрытой теплотой фазового перехода*** L_{ij}. Это теплота, поглощаемая или выделяемая веществом при равновесном изобарно-изотермическом переходе вещества из одной фазы (i) в другую (j).Теплота в точке фазового перехода расходуется на перестройку структуры системы, а не на повышение ее температуры.

$$L_{ij} = -L_{ji}\,. \qquad (23.1)$$

Различают *удельную* и *молярную* теплоту фазового перехода, относящиеся соответственно к единице массы или к одному молю вещества.

2) При переходе происходит скачок ΔV молярного (и удельного) объема вещества.

3) В точке перехода теплоемкость вещества неограниченно возрастает.

4) Возможно существование ***метастабильных состояний***, т.е. состояний неустойчивого равновесия макроскопической системы, в котором система может находиться длительное время.

Примерами метастабильного состояния могут служить перегретая или переохлажденная жидкость и переохлажденный (перенасыщенный) пар. Поскольку $(\partial p/\partial V)_T < 0$, и для жидкости, и для газа увеличение объема сопровождается уменьшением давления. На рис. 23.1 изотерма, соответствующая температуре T_1, для жидкости представлена кривой *ABC*, для пара – αβγ. Участок *BC* изотермы для жидкости (перегретая жидкость) и участок αβ изотермы

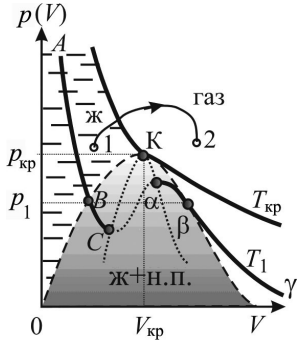


Рис. 23.1. Изотермы реального газа на *p–V* диаграмме. Куполообразная область на *p–V* диаграмме, ограниченная пунктирной линией, – состояния равновесия жидкости и ее насыщенного пара.

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.

***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. 23.2,*а*), которая называется также *линией сосуществования двух фаз*, или границей области существования каждой из фаз.

Кривые фазового равновесия делят p - T-плоскость на три области однофазных состояний (рис. 23.2, *а*). Кривая *OA*– ***кривая сублимации*** (***возгонки***)(линия сосуществования твердой и газовой фаз), *AB* – ***кривая плавления*** (линия сосуществования твердой и

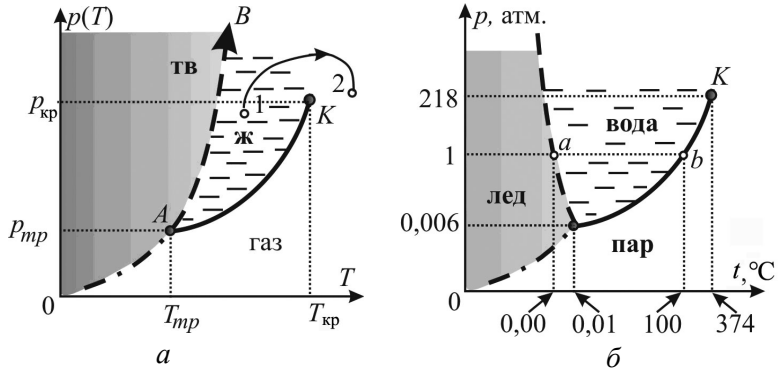


Рис. 23.2. *p-T* фазовая диаграмма для нормальных веществ (*а*) и аномального вещества – воды (*б*) (масштаб не соблюден).

жидкой фаз), кривая *AK* – ***кривая парообразования*** (***испарения***, ***кипения***).

Точка *K* – *критическая точка*. Обходя критическую точку по траектории 1–2, как показано на рис. 23.2 *а*, 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.

Приведенные на рис. 23.2 *а* кривые характерны для большинства веществ. Однако для воды кривая плавления имеет отрицательный наклон: если давление возрастает, температура плавления немного уменьшается (рис. 23.2, *б*). Такая зависимость температуры плавления от давления встречается редко (кроме воды, у висмута, чугуна и некоторых других веществ).

Тройная точка - точка на фазовой диаграмме, в которой сходятся три кривых фазовых переходов (плавления, кипения и возгонки). Обычно тройная точка определяется значением температуры и давления, при котором вещество может равновесно находиться в трёх агрегатных состояниях: твёрдом, жидком и газообразном.

Тройная точка воды: температура 273,16 К (0,01ºС) и давление 611 Па.

Уравнение Клапейрона – Клаузиуса.

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. 23.2,*а*), которая описывается *уравнением Клапейрона – Клаузиуса*:

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{L_{ij}}{T\left(V_j - V_i\right)}, \qquad (23.2)$$

где $(V_j - V_i)$ – разность молярных объемов фаз i и j, L_{ij}–молярная теплота фазового перехода, T – температура фазового перехода.

Вместо молярных объемов и теплоты фазового перехода можно использовать удельные величины:

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\overline{L}_{ij}}{T\left(\upsilon_j - \upsilon_i\right)}, \qquad (23.2\ \text{а})$$

где υ_i, υ_j – удельные объемы вещества в фазах i и j, $\overline{L}_{ij}$ – удельная теплота фазового перехода.

При испарении и сублимации теплота поглощается: $L_{12} > 0$ и $\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} > 0$. При плавлении: $L_{12} > 0$, для большинства веществ $\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} > 0$, но для некоторых веществ $\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} < 0$, и 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 $V_{ж} - V_{тв} > 0$ равновесие жидкого и твердого состояний наблюдается при бóльших давлениях, а при $V_{ж} - V_{тв} < 0$ при меньших давлениях.

Поскольку фазовый переход происходит при постоянных давлении и температуре, ***скрытая теплота фазового перехода*** $\boldsymbol{L_{ij}}$

равна разности энтальпий одного и того же количества вещества в разных агрегатных состояниях при температуре фазового перехода:

$$L_{ij} = H_j - H_i = \Delta H_{ji} . \qquad (23.3)$$

Так как энтальпия является термодинамическим потенциалом, то изменение энтальпии $\Delta H = T\Delta S$ при постоянных давлении и температуре не зависит от формы пути. Скрытая теплота фазового перехода равна *произведению температуры фазового перехода на разность энтропий вещества в двух фазах*, между которыми происходит переход:

$$L_{ij} = Q_{ij} = T\Delta S_{ij} . \qquad (23.4)$$

Так, например, сублимацию вещества можно рассматривать как последовательное превращение твердого вещества в жидкое, а затем в парообразное: $L_{\text{тв-п}} = L_{\text{тв-ж}} + L_{\text{ж-п}}$.

Потенциал Гиббса *G* (свободная энергия Гиббса, свободная энтальпия, изобарно-изотермический потенциал) – один из термодинамических потенциалов, определяется разностью между энтальпией H и произведением энтропии S на термодинамическую температуру T:

$$G = H - TS = U + pV - TS \qquad (23.5)$$

Естественными переменными потенциала являются температура и давление. Полный дифференциал потенциала Гиббса равен:

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}(H - TS) = \mathrm{d}H - S\mathrm{d}T - T\mathrm{d}S = \left(T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p\right) - S\mathrm{d}T - T\mathrm{d}S =$$

$$= V\mathrm{d}p - S\mathrm{d}T . \qquad (23.6)$$

В изобарно-изотермическом процессе (при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$) полная работа системы за вычетом работы против внешнего давления (называемая ***полезной работой A'***) равна убыли потенциала Гиббса:

$$\delta A' = -\mathrm{d}G . \qquad (23.7)$$

Таким образом, по физическому смыслу свободная энергия Гиббса - это та часть теплосодержания (энтальпии) системы $H = G + TS$, которую тело может превратить в работу при постоянных температуре и давлении.

Изотермический равновесный процесс без затраты внешних сил может протекать самопроизвольно только в направлении убывания энергии Гиббса до достижения ее минимума, которому отвечает термодинамически равновесное состояние системы.

Зная потенциал Гиббса как функцию p и T, можно из формулы (23.6) найти параметры системы S и V:

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T, \quad S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p. \qquad (23.8)$$

Потенциал Гиббса пропорционален числу частиц в системе. Он удобен для описания процессов, в которых возможен обмен веществом с окружающими телами.

Химический потенциал μ – это потенциал Гиббса, нормированный на один моль вещества (или на одну частицу):

$$G(p,T) = \nu \cdot \mu$$

$$(\text{или } G(p,T) = N \cdot \mu). \quad (23.9)$$

Химический потенциал в состоянии равновесия в любой части системы должен быть одинаков.

Классификация фазовых переходов по Эренфесту.

Фазовыми переходами I рода называются такие переходы, при которых в точке перехода испытывают скачок *первые частные производные* от потенциала Гиббса:

энтропия

$$\Delta S = S_2 - S_1 = -\left(\frac{\partial G_2}{\partial T} - \frac{\partial G_1}{\partial T}\right)_p,$$

молярный (и удельный) объем

$$\Delta V = V_2 - V_1 = \left(\frac{\partial G_2}{\partial p} - \frac{\partial G_1}{\partial p}\right)_T.$$

Теплоемкость C_p, изотермический коэффициент сжимаемости χ_T, изобарический коэффициент теплового расши-

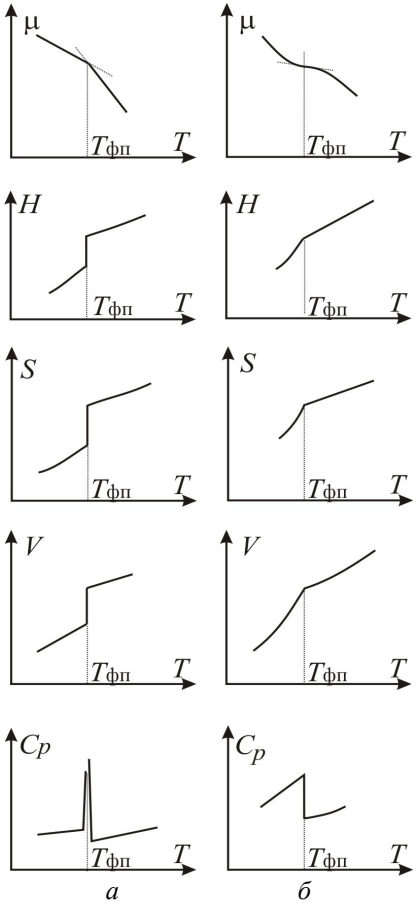


Рис. 23.3. Сравнение поведения термодинамических потенциалов вблизи температуры фазового перехода $T_{фп}$ при фазовых переходах I рода (*а*) и фазовых переходах II рода (*б*).

рения α_p при фазовом переходе I рода неограниченно возрастают.

Фазовыми переходами II рода называются переходы, при которых в точках фазового перехода первые производные потенциала Гиббса по температуре и давлению не терпят разрыва, но испытывают скачок *вторые частные производные* от потенциала Гиббса: теплоемкость C_p

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -\frac{C_p}{T}, \qquad (23.10)$$

коэффициент изотермической сжимаемости χ_T

$$\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\chi_T V, \qquad (23.11)$$

коэффициент теплового расширения α_p

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \alpha_p V. \qquad (23.12)$$

При фазовых переходах II рода, как и при переходах I рода, химический потенциал μ изменяется непрерывно и при равновесии фаз $\mu_1 = \mu_2$. Энтальпия, энтропия и молярный объем изменяются непрерывно.

Следует отметить, что теплоемкость изменяется не скачком, а начинает возрастать при температурах меньших $T_{фп}$, когда в разных частях существующей фазы начинают образовываться области новой фазы.

23.2. Задачи с решениями

Задача 23.2.1. На рис. 23.4 на *T–V* диаграмме изображен участок изотермы *BAC*. Область равновесия фаз 1 и 2 не заштрихована (затемнена). Объемы фаз при этой температуре равны соответственно V_1 (в жидкой фазе) и V_2 (в парообразной фазе). Доказать

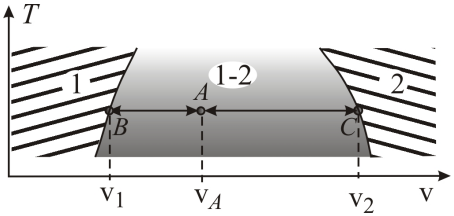


Рис. 23.4. К вопросу о правиле рычага.

справедливость *правила рычага*: в состоянии *A* отношение масс вещества, принадлежащих фазам 1 и 2, равно отношению длин отрезков *AC* и *AB*.

Решение

При фазовом переходе 1↔2 неизменной остается масса вещества *m*, которая в состоянии *B* равна

$$m = \rho_1 V_1, \tag{23.13}$$

а в состоянии *C*

$$m = \rho_2 V_2, \tag{23.14}$$

где ρ_1 – плотность вещества в первой фазе, ρ_2 – во второй.

Объем V_A – это суммарный объем обеих фаз в точке *A*, 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 получаем:

$$m = V_1'\rho_1 + (V_A - V_1')\rho_2, \tag{23.15}$$

или

$$m = (V_A - V_2')\rho_1 + V_2'\rho_2, \tag{23.16}$$

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 (23.14) и (23.15) находим:

$$\rho_2 (V_2 - V_A) = V_1'(\rho_1 - \rho_2), \tag{23.17}$$

а из (23.13) и (23.16):

$$\rho_1 (V_A - V_1) = V_2'(\rho_1 - \rho_2). \tag{23.18}$$

Из соотношений (23.17) и (23.18) окончательно получаем:

$$\frac{V_2 - V_A}{V_A - V_1} = \frac{\rho_1 V_1'}{\rho_2 V_2'} = \frac{m_1}{m_2}, \tag{23.19}$$

что и требовалось доказать.

Соотношение (23.19) можно переписать в виде:

$$m_1 (V_A - V_1) = m_2 (V_2 - V_A). \tag{23.20}$$

Это соотношение называется <u>*правилом рычага*</u> (по аналогии с рычагом в механике): *произведение массы жидкости на "жидкостное" плечо равно произведению массы газа на "газовое" плечо.*

Ответ: $\dfrac{V_2 - V_A}{V_A - V_1} = \dfrac{\rho_1 V_1'}{\rho_2 V_2'} = \dfrac{m_1}{m_2}$.

Задача 23.2.2. 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. Определить молярную теплоту парообразования воды $L_{\text{пар}}$, полагая, что в интервале температур $\Delta t = t_2 - t_1$ она неизменна. Пары воды считать идеальным газом.

Решение

Запишем уравнение Клапейрона – Клаузиуса для парообразования:

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{L_{\text{пар}}}{T\left(V_{\text{п}} - V_{\text{ж}}\right)}.$$

Будем считать насыщенный пар идеальным газом. Тогда из уравнения Клапейрона - Менделеева определяем его молярный объем:

$$V_{\text{п}} \cong \frac{RT}{p_0}.$$

Так как молярный объем жидкости $V_{\text{ж}}$ значительно меньше молярного объема пара $V_{\text{п}}$, считаем $V_{\text{п}} - V_{\text{ж}} \approx V_{\text{п}}$. При этом уравнение Клапейрона – Клаузиуса принимает вид:

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{L_{\text{пар}}}{T\left(V_{\text{п}} - V_{\text{ж}}\right)} \approx \frac{L_{\text{пар}}}{TV_{\text{п}}} = \frac{L_{\text{пар}}\,p}{RT^2}. \qquad (23.21)$$

Разделяя переменные в уравнении (23.21) и интегрируя, получаем:

$$\frac{\mathrm{d}p}{p} = \frac{L_{\text{пар}}}{R} \cdot \frac{\mathrm{d}T}{T^2}; \rightarrow \int_{p_1}^{p_2} \frac{\mathrm{d}p}{p} = \frac{L_{\text{пар}}}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{\mathrm{d}T}{T^2};$$

$$\ln\frac{p_2}{p_1} = \frac{L_{\text{пар}}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right). \qquad (23.22)$$

Используя соотношение (23.22), по измеренным давлениям p_1 и p_2 насыщенных паров при двух температурах T_1 и T_2 можно вычислить молярную теплоту парообразования $L_{\text{пар}}$:

$$L_{\text{пар}} = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1}\ln\frac{p_2}{p_1} =$$

$$= 8,31 \cdot 373,15 \cdot 374,15 \cdot \ln \frac{1,05}{1,013} \approx 41,6 \text{ кДж/моль}.$$

Экспериментальное значение составляет $L_{\text{пар}} = 40{,}5$ кДж/моль.

Ответ: $L_{\text{пар}} = \dfrac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \dfrac{p_2}{p_1} \approx 41{,}6$ кДж/моль.

Задача 23.2.3. Уксусная кислота при атмосферном давлении плавится при температуре $t = +16{,}6$°C. Разность удельных объемов жидкой и твердой фаз уксусной кислоты равна $\Delta\upsilon = 1{,}6 \cdot 10^{-4}$ м^3/кг. Точка плавления уксусной кислоты смещается на один градус при изменении давления на $\Delta p = 4{,}1 \cdot 10^6$ Па. Оценить величину скрытой удельной теплоты плавления $\overline{L}_{\text{пл}}$ вблизи данной точки плавления.

Решение

Уравнение Клапейрона – Клаузиуса $\dfrac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \dfrac{\overline{L}_{\text{пл}}}{T(\upsilon_{\text{ж}} - \upsilon_{\text{тв}})}$ 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. Тогда $\dfrac{\overline{L}_{\text{пл}}}{T_0(\upsilon_{\text{в}} - \upsilon_{\text{л}})} = \text{const}$, то есть $\dfrac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \text{const}$, что означает линейность кривых фазового равновесия $p(T)$ в интервале температур ΔT.

Интегрируя уравнение Клапейрона – Клаузиуса в этих предположениях, получаем:

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{\overline{L}_{\text{пл}}}{T\Delta\upsilon}. \qquad (23.23)$$

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 получаем:

$$\overline{L}_{\text{пл}} \approx T\Delta\upsilon \frac{\Delta p}{\Delta T} \approx 1{,}9 \cdot 10^5 \text{ Дж/кг}.$$

Ответ: $\overline{L}_{\text{пл}} \approx T\Delta\upsilon \dfrac{\Delta p}{\Delta T} \approx 1{,}9 \cdot 10^5$ Дж/кг.

Задача 23.2.4. Вычислить $(\mathrm{d}T/\mathrm{d}p)_{\text{т-ж}}$ для процесса плавления льда при нормальных условиях (t = 0°С, p = 1 атм), используя следующие данные: $\overline{L}_{\text{т-ж}} = 336$ Дж/г, $\upsilon_{\text{т}}$ = 1,091 см^3/г, $\upsilon_{\text{ж}}$ = 1,000 см^3/г.

Решение

Вода относится к аномальным веществам, для которых $(\mathrm{d}p/\mathrm{d}T)_{\text{т-ж}} < 0$. Производная $(\mathrm{d}T/\mathrm{d}p)_{\text{т-ж}}$ находится подстановкой условий перехода в уравнение Клапейрона – Клаузиуса:

$$\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}p}\right)_{\text{т-ж}} = \frac{T(\upsilon_{\text{ж}} - \upsilon_{\text{т}})}{\overline{L}_{\text{т-ж}}} = -7{,}45 \cdot 10^{-8} \text{ К/Па}.$$

Ответ: $\left(\dfrac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}p}\right)_{\text{т-ж}} = \dfrac{T(\upsilon_{\text{ж}} - \upsilon_{\text{т}})}{\overline{L}_{\text{т-ж}}} = -7{,}45 \cdot 10^{-8}$ К/Па.

Задача 23.2.5. Бензол (C_6H_6) отвердевает при температуре T_1 = 279ºК. Давление насыщенных паров бензола над его поверхностью при этой температуре p_1 = 5,15 кПа. Удельная теплота плавления бензола $\overline{L}_1 = 128$ кДж/кг, а удельная теплота парообразования $\overline{L}_2 = 394$ кДж/кг. Найти давление насыщенных паров над поверхностью твердого бензола при температуре T_2 = 278ºК.

Решение

Сублимацию вещества можно рассматривать как последовательное превращение твердого вещества в жидкое, а затем в парообразное, поэтому удельная теплота сублимации $\overline{L}_3$ равна:

$$\overline{L}_3 = \overline{L}_1 + \overline{L}_2.$$

Поскольку температуры T_1 = 279 К и T_2 = 278 К близки, можно записать уравнение Клапейрона – Клаузиуса для конечных приращений ΔT и Δp:

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{\overline{L}_3}{T(\upsilon_{\text{п}} - \upsilon_{\text{л}})}.$$

Считая насыщенный пар идеальным газом, выражаем его удельный объем:

$$\upsilon_{\text{п}} = \frac{V_{\text{п}}}{\mu} \cong \frac{RT_0}{\mu p_0},$$

где $\mu = 78 \cdot 10^{-3}$ кг/моль – молярная масса бензола.

Так как удельный объем твердого бензола значительно меньше удельного объема газа $\upsilon_{\text{л}} << \upsilon_{\text{п}}$, считаем $\upsilon_{\text{п}} - \upsilon_{\text{л}} \approx \upsilon_{\text{п}}$. Тогда записанное уравнение принимает вид:

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{\overline{L}_3}{T\left(\upsilon_{\text{п}} - \upsilon_{\text{л}}\right)} \approx \frac{\overline{L}_1 + \overline{L}_2}{RT_1^2}\mu p_0,$$

откуда находим давление пара над поверхностью твердого бензола при температуре T_2:

$$p_2 = p_1 + \Delta p \approx p_1\left[1 + \frac{\left(\overline{L}_1 + \overline{L}_2\right)\mu}{RT_1^2}\left(T_2 - T_1\right)\right] \approx 4{,}82 \text{ кПа}.$$

Ответ: $p_2 \approx p_1\left[1 + \frac{\left(\overline{L}_1 + \overline{L}_2\right)\mu}{RT_1^2}\left(T_2 - T_1\right)\right] \approx 4{,}82 \text{ кПа}.$

Задача 23.2.6. Найти зависимость давления p насыщенного пара от температуры T, считая его близким к идеальному газу, а удельный объем жидкости $\upsilon_{\text{ж}}$ значительно меньшим удельного объема пара $\upsilon_{\text{п}}$. Зависимость удельной теплоты испарения $\overline{L}_{\text{пар}}$ от температуры выражается формулой: $\overline{L}_{\text{пар}} = \alpha - \beta T^2$, где α и β – константы.

Решение

Считая пар идеальным газом, находим его удельный объем:

$$\upsilon_{\text{п}} = \frac{V_{\text{п}}}{\mu} \cong \frac{RT}{\mu p}$$

и из уравнения Клапейрона – Клаузиуса получаем:

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\overline{L}_{\text{пар}}}{T\left(\upsilon_{\text{п}} - \upsilon_{\text{ж}}\right)} \approx \frac{\overline{L}_{\text{пар}}}{T\upsilon_{\text{п}}} = \frac{\overline{L}_{\text{пар}} \cdot \mu p}{RT^2} = \frac{\left(\alpha - \beta T^2\right)\mu p}{RT^2}.$$

Разделяя переменные и интегрируя, находим:

$$\int_{p_0}^{p} \frac{\mathrm{d}p}{p} = \frac{\mu}{R} \int_{T_0}^{T} \frac{(\alpha - \beta T^2)\,\mathrm{d}T}{T^2};$$

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{\mu}{R}\left[\alpha\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) - \beta(T - T_0)\right],$$

где (p_0, T_0) – параметры начального состояния системы.

Отсюда определяем зависимость давления насыщенного пара от температуры:

$$p = A\exp\left[-\left(\frac{\alpha\mu}{RT} + \beta T\right)\right],$$

где A – константа.

Ответ: $p = A\exp\left[-\left(\frac{\alpha\mu}{RT} + \beta T\right)\right]$, где A – константа.

Задача 23.2.7. Кусочек льда находится при температуре $T_A = 271$ К и атмосферном давлении. Для плавления льда используют независимо два процесса:

а) лед сжимают изотермически. Найти давление, при котором лед начинает таять;

б) лед содержится в сосуде с постоянным объемом V, а температура постепенно повышается. Найти температуру, при которой лед начинает таять.

Один килограмм воды занимает объем 1000 см^3, а льда – 1090 см^3. Для льда при атмосферном давлении

удельная теплота плавления $\overline{L}_{\text{пл}} = 3{,}3\cdot10^5$ Дж/кг,

коэффициент теплового расширения $\alpha_{\text{р}} = 1{,}6\cdot10^{-4}$ К$^{-1}$,

коэффициент изотермической сжимаемости $\chi_T = 1{,}2\cdot10^{-10}$ м^2/Н.

Решение

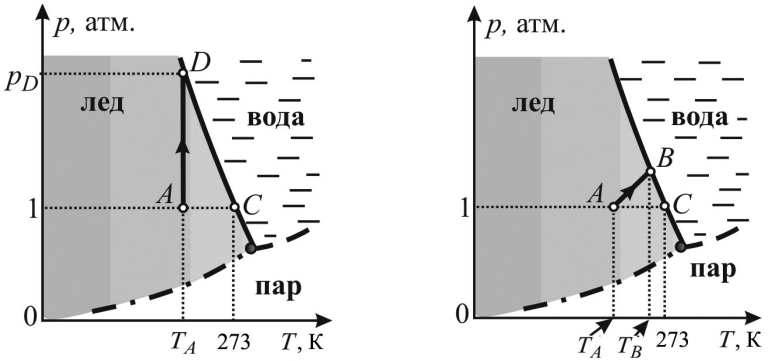
а). Процесс изотермического сжатия схематически показан на рис. 23.5 *а* в виде отрезка *AD* (диаграмма состояний приведена без соблюдения масштаба). Параметры тройной точки *C* и плавления льда при атмосферном давлении даны на рис. 23.5*а*.

Изменение давления в процессе $A \to D$ равно изменению давления в процессе $C \to D$ повышения давления вдоль кривой фазового равновесия от точки *C* плавления льда при атмосферном давлении (см. рис. 23.5 *а*).

Используя линейное приближение для кривой $p(T)$ равновесия льда и воды в области температур $T_A - T_C = -2$ К и $T_D = T_A$, находим изменение давления:

$$p_D - p_C = p_D - p_A = \frac{\overline{L}_{\text{пл}}\left(T_A - T_C\right)}{T\left(\upsilon_{\text{в}} - \upsilon_{\text{л}}\right)} = \frac{3{,}3 \cdot 10^3 \cdot (-2)}{273 \cdot (1000 - 1090) \cdot 10^{-6}} \approx$$

$$\approx 2{,}7 \cdot 10^7 \text{ Па} \approx 270 \text{ атм}.$$



а *б*

Рис. 23.5. *p-T*-диаграммы для процессов *а*) и *б*).

Таким образом, лед начнет таять при давлении $p_D \approx 270$ атм.

б). Нагревание при постоянном объеме должно сопровождаться увеличением давления. Если $V = \text{const}$, то

$$\mathrm{d}V = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T = 0. \qquad (23.24)$$

С учетом формул для коэффициентов объемного теплового расширения α_p и изотермической сжимаемости χ_T:

$$\alpha_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \text{ и } \chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T,$$

выражение (23.24) принимает вид:

$$\mathrm{d}p = \frac{\alpha_p}{\chi_T}\mathrm{d}T.$$

Считая коэффициенты теплового расширения α_p и сжимаемости χ_T льда постоянными, для процесса нагревания получаем линейное уравнение:

$$p = p_A + \frac{\alpha_p}{\chi_T}\left(T - T_A\right), \qquad (23.25)$$

то есть процесс изображается на p-T-диаграмме прямой линией (отрезок AB на рис. 23.5 *б*).

Таким образом, задача сводится к нахождению температуры, соответствующей точке взаимного пересечения линии AB процесса нагревания льда, описываемой уравнением

$$p_B - p_A = \frac{\alpha_p}{\chi_T}\left(T_B - T_A\right), \qquad (23.26)$$

и линии CB равновесия фаз, подчиняющейся уравнению

$$p_B - p_C = \frac{\overline{L}_{\text{пл}}}{T_C\left(\upsilon_{\text{в}} - \upsilon_{\text{л}}\right)}\left(T_B - T_C\right). \qquad (23.27)$$

Учитывая, что $T_C - T_A = \Delta T = 2\ \text{K}$ и $p_C = p_A$, перепишем уравнение (23.26) в виде:

$$p_B - p_A = \frac{\overline{L}_{\text{пл}}}{T_C\left(\upsilon_{\text{в}} - \upsilon_{\text{л}}\right)}\left(T_B - T_A - \Delta T\right). \qquad (23.28)$$

Из уравнений (23.26) и (23.28) получаем:

$$\frac{\overline{L}_{\text{пл}}}{T_C\left(\upsilon_{\text{в}} - \upsilon_{\text{л}}\right)}\left(T_B - T_A - \Delta T\right) = \frac{\alpha_p}{\chi_T}\left(T_B - T_A\right),$$

откуда определяем разность температур $T_B - T_A$:

$$T_B - T_A = \frac{\Delta T}{1 - \dfrac{\alpha_p T_C}{\chi_T \overline{L}_{\text{пл}}}\left(\upsilon_{\text{в}} - \upsilon_{\text{л}}\right)} =$$

$$= \frac{2}{1 + 1{,}6 \cdot 10^{-4} \cdot 273 \cdot 9 \cdot 10^{-5} / \left(1{,}2 \cdot 10^{-10} \cdot 3{,}3 \cdot 10^{5}\right)} \approx 1{,}82\,\text{K}.$$

Температура плавления льда при изохорическом нагревании равна:

$$T_B = \left(271 + 1{,}82\right) K = 272{,}82 K, \text{ что меньше } 0°\text{C}.$$

Ответ: а) $p_D = p_A + \dfrac{\overline{L}_{\text{пл}}\left(T_A - T_C\right)}{T\left(\upsilon_{\text{в}} - \upsilon_{\text{л}}\right)} \approx 270\ \text{атм}$,

$$\text{б)}\ T_B = T_A + \frac{\Delta T}{1 + \dfrac{\alpha_p T_C}{\chi_T \overline{L}_{\text{пл}}}\left(\upsilon_{\text{л}} - \upsilon_{\text{в}}\right)} \approx 272{,}82\ \text{К}\,.$$

Задача 23.2.8. Определить удельную теплоемкость водяного пара в процессе его нагревания, если пар все время находится в термодинамическом равновесии с водой. Считать известными удельную теплоемкость пара при постоянном давлении $\overline{c}_p$ и удельную теплоту парообразования $\overline{L}_{\text{ж-п}}$. Удельным объемом жидкости пренебречь по сравнению с удельным объемом пара.

Решение

Согласно определению молярной теплоемкости получаем:

$$C = \frac{\delta Q}{\mathrm{d}T} = \frac{T\mathrm{d}S}{\mathrm{d}T}\,, \tag{23.29}$$

где производная $\dfrac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}T}$ берется вдоль кривой фазового равновесия насыщенного пара и воды. При этом изменение температуры T сопровождается изменением давления p, поэтому удобно представить энтропию как функцию p и T:

$$\mathrm{d}S(p,T) = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p\,. \tag{23.30}$$

Подставляя (23.30) в (23.29), для молярной теплоемкости пара находим:

$$C = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p + T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}\right)_{\text{ж-п}}\,, \tag{23.31}$$

где производная $\left(\dfrac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}\right)_{\text{ж-п}}$ вычисляется вдоль кривой равновесия фаз, т.е. определяется уравнением Клапейрона – Клаузиуса

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\overline{L}_{\text{ж-п}}}{T\left(\upsilon_{\text{п}} - \upsilon_{\text{ж}}\right)}\,.$$

Считая пар идеальным газом, выражаем его удельный объем:

$$\upsilon_{\text{п}} = \frac{V_{\text{п}}}{\mu} \cong \frac{RT}{\mu p}\,,$$

где μ – молярная масса воды, p – давление пара. Поскольку удельный объем жидкости $\upsilon_ж$ значительно меньше удельного объема пара $\upsilon_п$, считаем $\upsilon_п - \upsilon_ж \approx \upsilon_п$.

Так как $T(\partial S / \partial T)_p = C_p$, уравнение (23.31) с учетом сделанных приближений принимает вид:

$$C = C_p + T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \frac{\overline{L}_{ж\text{-}п}}{T\upsilon_п} = C_p + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \frac{\overline{L}_{ж\text{-}п}\mu p}{RT} \qquad (23.32)$$

Остается узнать $(\partial S / \partial p)_T$. Для этого запишем выражение для полного дифференциала потенциала Гиббса (23.6):

$$\mathrm{d}G = V\mathrm{d}p - S\mathrm{d}T,$$

из которого можно найти параметры системы S и V:

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T, \quad S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p. \qquad (23.33)$$

Известно, что смешанные производные второго порядка, отличающиеся друг от друга только порядком дифференцирования, равны между собой, поэтому можно записать:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T},$$

откуда следует соотношение:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \qquad (23.34)$$

Для одного моля идеального газа $(\partial V.\partial T)_p = R / p$.

Подставляя соотношение (23.34) в (23.32), окончательно для молярной теплоемкости вдоль кривой фазового равновесия "вода – пар" находим:

$$C = C_p - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \frac{\overline{L}_{ж\text{-}п}\mu p}{RT} = C_p - \frac{R}{p} \cdot \frac{\overline{L}_{ж\text{-}п}\mu p}{RT} = C_p - \frac{\mu \overline{L}_{ж\text{-}п}}{T},$$

а для удельной теплоемкости –

$$\overline{c} = \frac{C}{\mu} = \overline{c}_p - \frac{\overline{L}_{ж\text{-}п}}{T}. \qquad (23.35)$$

Ответ: $\overline{c} = \overline{c}_p - \dfrac{\overline{L}_{ж\text{-}п}}{T}$.

Задача 23.2.9. Определить зависимость скорости изменения молярного объема насыщенного пара с ростом температуры $(\mathrm{d}V/\mathrm{d}T)_{\text{ж-п}}$ как функцию температуры и объема. Изменение температуры происходит вдали от критической точки, и пар все время остается насыщенным. Скрытая молярная теплота парообразования для вещества $L_{\text{ж-п}} \approx \text{const}$.

Решение

Представим полный дифференциал объема как функцию температуры и давления:

$$\mathrm{d}V(p,T) = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p .$$

Так как пар остается все время насыщенным, то на p–V диаграмме процесс идет вдоль линии равновесия фаз жидкости и пара, поэтому

$$\left(\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}\right)_{\text{ж-п}} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}\right)_{\text{ж-п}} .$$

Учитывая, что рассматриваются состояния на кривой равновесия вдали от критической точки, можно положить

$$\Delta V = V_{\text{п}} - V_{\text{ж}} \approx V_{\text{п}} \equiv V \text{ и } \left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}\right)_{\text{ж-п}} = \frac{L_{\text{ж-п}}}{TV},$$

где $L_{\text{ж-п}}$ – молярная теплота испарения, V – молярный объем пара.

Считая пар идеальным газом, для которого

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} = \frac{V}{T} \text{ и } \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{RT}{p^2} = -\frac{V^2}{RT},$$

окончательно получаем:

$$\left(\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}\right)_{\text{ж-п}} = \frac{V}{T}\left(1 - \frac{L_{\text{ж-п}}}{RT}\right).$$

Ответ: $\left(\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}\right)_{\text{ж-п}} = \frac{V}{T}\left(1 - \frac{L_{\text{ж-п}}}{RT}\right).$

Задача 23.2.10. При температуре выше $T_0 = 286$ К устойчивой является структура пластичного белого олова (β-Sn). При температуре $T < T_0$ устойчивой является структура серого олова (α-Sn), а

белое олово находится в метастабильном состоянии. Структурный переход белое олово → серое олово (β → α) может инициироваться при появлении на белом олове зародышей (пылинок) серого олова, и этот процесс получил название "оловянной чумы". Переход β → α сопровождается резким уменьшением плотности на 25%, в результате чего белый блестящий металл (β-Sn) рассыпается в серый порошок (α-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 величины:

$$S_\alpha = \int_0^{T_0} C_\alpha \frac{\mathrm{d}T}{T} = 44{,}1 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)};$$

$$S_\beta = \int_0^{T_0} C_\beta \frac{\mathrm{d}T}{T} = 51{,}5 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Оценить по этим данным теплоту структурного перехода β-Sn → α-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

$$L_{\beta\to\alpha} = T_0\left(S_\alpha - S_\beta\right) = 286 \cdot \left(44{,}1 - 51{,}5\right) = -2116 \text{ Дж/моль}.$$

Полученная оценка находится в хорошем согласии с прямыми измерениями молярной теплоты перехода $\left|L_{\beta\to\alpha}\right| = 2242$ Дж/моль.

Ответ: $L_{\beta\to\alpha} = T_0\left(S_\alpha - S_\beta\right) = -2116$ Дж/моль.

Задача 23.2.11. Один моль переохлажденной воды при температуре $T = 268{,}15$ К превращается в лед. Определить молярную теплоту затвердевания $L_\text{Т}$ воды при $T = 268{,}15$ К и изменение энтропии ΔS_T в этом процессе. Молярная теплота затвердевания при $T_0 = 273{,}15$ К равна $L_0 = -6020$ Дж/моль, изобарическая молярная теплоемкость воды в жидком состоянии $C_{p,\text{ж}} = 75{,}4$ Дж/(моль · К)

и льда в твердом состоянии $C_{p,\text{тв}} = 37,7\,\text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{K})$. Давление атмосферное.

Решение

Поскольку молярная теплота затвердевания равна изменению энтальпии, а энтальпия является функцией состояния, изменение которой не зависит от пути перехода, то рассматриваемый процесс можно представить в виде трех последовательных процессов:

1) переохлажденная вода нагревается до температуры T_0 =273,15 K 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 с выделение теплоты

$$\Delta Q_2 = L_0$$

и изменением энтропии на величину $\Delta S_2 = \dfrac{L_0}{T_0}$;

3) лед охлаждается до исходной температуры с выделением теплоты

$$\Delta Q_\text{р} = C_{p,\text{тв}}(T - T_0)$$

и изменением энтропии на $\Delta S_3 = C_{p,\text{тв}} \ln \dfrac{T}{T_0}$.

В результате находим полное изменение энтропии:

$$\Delta S_T = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = C_{p,\text{ж}} \ln \frac{T_0}{T} + \frac{L_0}{T_0} + C_{p,\text{тв}} \ln \frac{T}{T_0} =$$

$$= \left(C_{p,\text{ж}} - C_{p,\text{тв}}\right) \ln \frac{T_0}{T} + \frac{L_0}{T_0} =$$

$$= (75,4 - 37,7) \ln \frac{273,15}{268,15} - \frac{6020}{273,15} \approx -21,34\,\text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{K}).$$

Изменение энтропии немного меньше, чем в обычной точке перехода, где $\Delta S_0 = \dfrac{L_0}{T_0} = -\dfrac{6020}{273,15} \approx -22,04\,\text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{K})$.

Молярная теплота затвердевания воды при $T = 268,15$ K составляет:

$$L_{\text{Т}} = \Delta Q_1 + \Delta Q_2 + \Delta Q_3 = C_{p,\text{ж}}(T_0 - T) + L_0 + C_{p,\text{тв}}(T - T_0) =$$

$$= L_0 + \left(C_{p,\text{тв}} - C_{p,\text{ж}}\right)(T - T_0) =$$

$$= -6020 + (37,7 - 75,4)(-5) \approx -5831 \text{ Дж / моль}.$$

Отличие $L_{\text{Т}}$ от L_0 также небольшое. Относительное изменение молярной теплоты затвердевания воды равно:

$$\frac{\left(L_0 - L_{\text{Т}}\right)}{L_0} = \frac{\left(-6020 + 5831\right)}{(-6020)} \approx 3\%.$$

Ответ: $\Delta S_T = C_{p,\text{ж}} \ln\left(\frac{T_0}{T}\right) + \frac{L_0}{T_0} + C_{p,\text{тв}} \ln\left(\frac{T_0}{T}\right) \approx$

$\approx -21,8 \text{ Дж / (моль} \cdot \text{К)}$,

$L_{\text{Т}} = L_0 + \left(C_{p,\text{тв}} - C_{p,\text{ж}}\right)(T - T_0) \approx -5800 \text{ Дж / моль}.$

Задача 23.2.12. 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 $\overline{c}_p$ и удельную теплоту фазового перехода $\overline{L}_{\text{ж-п}}$. Пар рассматривать как идеальный газ.

Решение

Начальное состояние системы – точка 1, находящаяся в области двухфазных состояний при температуре T_1 (рис. 23.6). Так как по условию задачи в конечном состоянии 3 при температуре T_2 пар остается насыщенным, то точка 3 находится в начале фазового перехода пар – жидкость при температуре T_2.

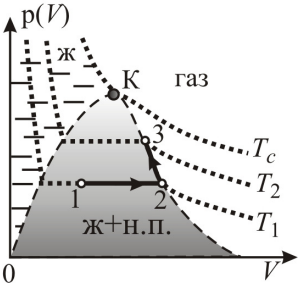


Рис. 23.6. Процесс перехода жидкости, находящейся в равновесии с паром (состояние 1 при температуре T_1), в насыщенный пар при температуре $T_2 > T_1$.

Поскольку энтропия – функция состояния и ее изменение не зависит от хода процесса, то переход системы из состояния 1 (рис. 23.6) в состояние 3 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 этапе I связано с получением извне теплоты парообразования:

$$\mathrm{d}S_1 = \frac{\delta Q_{\mathrm{I}}}{T_1} = \frac{\overline{L}_{\text{ж-п}}}{T_1}\mathrm{d}m\,;$$

$$\Delta S_1 = \int \mathrm{d}S_1 = \frac{\overline{L}_{\text{ж-п}}(m_2 - m_1)}{T_1}\,.$$

Теплота, получаемая паром на II этапе, может быть рассчитана с учетом теплоемкости пара в этом процессе, которая была получена в **задаче 23.2.8** (см. формулу (23.35)):

$$\mathrm{d}S_{\mathrm{II}} = \frac{\delta Q_{\mathrm{II}}}{T} = \frac{m_2\overline{c}}{T}\mathrm{d}T = \frac{m_2}{T}\left(\overline{c}_p - \frac{\overline{L}_{\text{ж-п}}}{T}\right)\mathrm{d}T\,;$$

$$\Delta S_{\mathrm{II}} = \int \mathrm{d}S_{\mathrm{II}} = \int_{T_1}^{T_2}\frac{m_2}{T}\left(\overline{c}_p - \frac{\overline{L}_{\text{ж-п}}}{T}\right)\mathrm{d}T = m_2\left[\overline{c}_p \ln\frac{T_2}{T_1} + \overline{L}_{\text{ж-п}}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right].$$

Полное изменение энтропии системы равно:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \overline{L}_{\text{ж-п}}\left(\frac{m_2}{T_2} - \frac{m_1}{T_1}\right) + m_2\overline{c}_p \ln\frac{T_2}{T_1}\,.$$

Ответ: $\Delta S = \overline{L}_{\text{ж-п}}\left(\frac{m_2}{T_2} - \frac{m_1}{T_1}\right) + m_2\overline{c}_p \ln\frac{T_2}{T_1}$.

Задача 23.2.13. Найти связь между изменениями ΔC_p, $\Delta(\partial V/\partial T)_p = \Delta\left[V\alpha_p\right]$ и $\Delta(\partial V/\partial p)_T = \Delta\left[-V\chi_T\right]$ для фазовых переходов II рода.

Решение

При фазовых переходах II рода первые частные производные от потенциала Гиббса изменяются непрерывно:

$$\Delta S = \Delta\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \equiv \left(\frac{\partial G_1}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial G_2}{\partial T}\right)_p = 0\,, \qquad (23.36)$$

$$\Delta V = \Delta\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \equiv \left(\frac{\partial G_2}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial G_1}{\partial p}\right)_T = 0\,. \qquad (23.37)$$

Скачкообразное изменение испытывают вторые частные производные от потенциала Гиббса:

$$\left(\frac{\partial^2 G_2}{\partial T^2}\right)_p - \left(\frac{\partial^2 G_1}{\partial T^2}\right)_p \equiv \Delta\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p =$$

$$= \Delta\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{T}\left(C_{p2} - C_{p1}\right), \qquad (23.38)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G_2}{\partial p^2}\right)_T - \left(\frac{\partial^2 G_1}{\partial p^2}\right)_T \equiv \Delta\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T = \Delta\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \Delta\left[V\chi_T\right], \qquad (23.39)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G_2}{\partial T \partial p}\right)_p - \left(\frac{\partial^2 G_1}{\partial T \partial p}\right)_p \equiv \Delta\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}\right)_p = \Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \Delta\left[V\alpha_p\right], \qquad (23.40)$$

где χ_T – коэффициент изотермической сжимаемости, α_p – коэффициент теплового расширения.

Записывая полные дифференциалы уравнений $\Delta\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = 0$ и $\Delta\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = 0$, получаем:

$$\Delta\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\mathrm{d}T + \Delta\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}\mathrm{d}p = 0,$$

$$\Delta\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T}\mathrm{d}T + \Delta\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\mathrm{d}p = 0.$$

Используя (23.38) – (23.40), приходим к системе уравнений:

$$-\frac{\Delta C_p}{T}\mathrm{d}T + \Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{\mathrm{p}}\mathrm{d}p = 0, \qquad (23.41)$$

$$\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \Delta\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p = 0, \qquad (23.42)$$

Уравнения (23.41) и (23.42) можно записать в виде, аналогичном виду уравнения Клапейрона – Клаузиуса для фазовых переходов I рода:

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta C_p}{T\left(V_2\alpha_{p2} - V_1\alpha_{p1}\right)} \tag{23.43}$$

и

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{V_2\alpha_{p2} - V_1\alpha_{p1}}{\left(V_2\chi_{T2} - V_1\chi_{T1}\right)} \tag{23.44}$$

Решая систему (23.41) и (23.42) (или приравнивая (23.43) и (23.44)), получаем уравнение, выведенное Эренфестом:

$$\Delta C_p \cdot \Delta\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + T\left[\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]^2 = 0 \tag{23.45}$$

или

$$\Delta C_p\left(V_2\chi_{T2} - V_1\chi_{T1}\right) + T\left(V_2\alpha_{p2} - V_1\alpha_{p1}\right)^2 = 0. \tag{23.46}$$

Ответ: $\Delta C_p \Delta\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + T\left[\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]^2 = 0$.

Задача 23.2.14. Насколько отличаются химические потенциалы льда и переохлажденной воды при атмосферном давлении и температуре $t = -5$ºС.? При температуре $t_0 = 0$°С молярная теплота плавления льда $L_{\text{пл}} = 6{,}01$ кДж/моль .

Решение

При атмосферном давлении и температуре 0ºС химические потенциалы твердой и жидкой воды, находящихся в термодинамическом равновесии, одинаковы и равны μ_0. Учитывая, что изменение температуры $\Delta t = -5$ºС относительно мало, для определения химических потенциалов обеих фаз при заданной температуре можно использовать приближенное равенство:

$$\Delta\mu_{\text{ж}} = \mu_{-5^\circ\text{С,ж}} - \mu_0 \approx \left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_{p,\text{ж}} \Delta T = -S_{\text{ж}}\Delta T,$$

$$\Delta\mu_{\text{тв}} = \mu_{-5^\circ\text{С,тв}} - \mu_0 \approx \left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_{p,\text{тв}} \Delta T = -S_{\text{тв}}\Delta T.$$

Таким образом, из-за разности энтропий $(S_{\text{тв}} - S_{\text{ж}})$ химический потенциал при температуре (–5°С) у переохлажденной воды

больше, чем у льда:

$$\mu_{-5^\circ\text{C,ж}} - \mu_{-5^\circ\text{C,тв}} = \left(S_{\text{тв}} - S_{\text{ж}}\right)\Delta T =$$

$$= \frac{L_{\text{пл}}}{T_0}\Delta T = \frac{6{,}01\cdot 10^3}{273}\cdot 5 \approx 110 \text{ Дж/моль}.$$

Полученный результат означает, что переохлажденная вода находится в метастабильном состоянии, тогда как лед – в стабильном.

Ответ: $\mu_{-5°\text{C,ж}} - \mu_{-5°\text{C,тв}} = \dfrac{L_{\text{пл}}}{T_0}\Delta T \approx 110$ Дж/моль.

23.3.Задачи для самостоятельного решения

Задача 23.3.1. При атмосферном давлении температура плавления нафталина 80,1 °С, скрытая теплота плавления $L = 19{,}07$ кДж/моль, изменение его молярного объема $\Delta V = 18{,}7$ см^3/моль . Оценить, на сколько изменится температура плавления нафталина при изменении давления на $\Delta p = 1$ атм.

Ответ: $\Delta T \approx \dfrac{T\Delta V}{L}\Delta p = \dfrac{353{,}1\cdot 18{,}7\cdot 10^{-6}}{19{,}07\cdot 10^3}\cdot 10^5 \approx 0{,}03\,^\circ\text{C}$.

Задача 23.3.2. Вычислить удельную скрытую теплоту парообразования ртути, если при давлении 10^5 Па она кипит при 356,7 С. Использовать значение $(\mathrm{d}p/\mathrm{d}T)_{\text{ж-п}} = 1{,}84\cdot 10^3$ Па/К . Молярная масса ртути μ = 200,6 г/моль.

Ответ: $L_{\text{ж-п}} = \dfrac{RT^2}{\mu p}\left(\dfrac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}\right)_{\text{ж-п}} \approx 300$ кДж/кг .

Задача 23.3.3. Оценить давление насыщенных паров воды при комнатной температуре, полагая молярную теплоту испарения в интервале температур 0–100ºС постоянной и равной L = 42,7 кДж/моль.

Ответ: $p_1 = p_2 \exp\left[-\dfrac{L}{R}\left(\dfrac{1}{T_1} - \dfrac{1}{T_2}\right)\right] \approx$ 640 Па.

Задача 23.3.4. Определить зависимость скорости изменения объема насыщенного пара с ростом давления $(\mathrm{d}V/\mathrm{d}p)_{\text{ж-п}}$ как функцию давления и объема. Изменение давления происходит вдали от критической точки, и пар все время остается насыщенным.

Ответ: $\left(\dfrac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}p}\right)_{\text{ж-п}} = \dfrac{V^2}{L_{\text{ж-п}}} - \dfrac{V}{p}$, где $L_{\text{ж-п}}$ и V – молярные значения теплоты парообразования и объема.

Задача 23.3.5. В каком случае изменение энтропии моля воды больше: при испарении при 100°С или при плавлении льда при 0 С? Давление в обоих случаях атмосферное, $\overline{L}_{\text{кип}} = 2257$ кДж/кг, $\overline{L}_{\text{пл}} = 335$ кДж/кг.

Ответ: $\Delta S_{\text{кип}} = \dfrac{\mu\overline{L}_{\text{кип}}}{T_{\text{кип}}} = 6{,}04$ Дж/(г · К) $= 108{,}7$ Дж/(моль · К),

$$\Delta S_{\text{пл}} = \frac{\mu\overline{L}_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}} 1{,}22 \text{ Дж/(г} \cdot \text{К)} = 22{,}0 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Задача 23.3.6. 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. 23.1. Водяной пар считать идеальным газом.

Таблица 23.1.

Параметры воды при температурах T_1 и T_2

T, К	Удельная теплота парообразования, кДж/кг	Давление насыщенных паров, кПа	Удельный объем, м^3/кг в состоянии	
			жидком	пара
283	$\overline{L}_1 = 2472{,}9$	$p_1 = 1{,}27$	$1{,}00 \cdot 10^{-3}$	106,4
483	$\overline{L}_2 = 1937{,}4$	$p_2 = 1607$	$1{,}16 \cdot 10^{-3}$	0,127

Указание: представить 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 $\alpha = 2 \cdot 10^{-4}\ \text{К}^{-1}$);

3) нагревание воды при постоянном давлении p_2 от температуры T_1 до температуры T_2 (удельная теплоемкость воды $c_p = 4{,}18 \cdot 10^3$ Дж/(кг · К));

4) изотермическое (T_2) испарение части воды.

Ответ: ΔQ = 852,3 кДж.

Задача 23.3.7. Значения давления насыщенных паров ртути для различных температур представлены в табл. 23.2.

Таблица 23.2

Значения давления паров ртути для различных температур

	T, К	p, Па
1	323	1,69
2	333	3,37
3	573	32900
4	583	40630

Используя для паров модель идеального газа, вычислить теплоту парообразования L в интервалах $323\,\text{К} \div 333\,\text{К}$ и $573\,\text{К} \div 583\,\text{К}$, полагая L неизменным внутри каждого интервала температур. Зависимость $L(T)$ внутри интервалов T считать линейной. Определить 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*:** $L_1 = \dfrac{T_1 T_2 \ln p_2 / p_1}{T_2 - T_1} R \approx 62\,\text{кДж/моль}$,

$$L_2 = \frac{T_3 T_4 \ln p_4 / p_3}{T_4 - T_3} R \approx 59\,\text{кДж/моль},$$

$$L(T)\left[\text{Дж/моль}\right] = \frac{L_1 \langle T_2 \rangle - L_2 \langle T_1 \rangle}{\langle T_2 \rangle - \langle T_1 \rangle} - \frac{L_1 - L_2}{\langle T_2 \rangle - \langle T_1 \rangle} T \approx$$

$$\approx 65\,940 - 12 \cdot T\left[\text{К}\right],$$

$$p(T)[\text{Па}] \approx \langle p_1 \rangle \left[\frac{\langle T_1 \rangle}{T} \right]^{1,5} \exp\left[\frac{\left[L_1 \langle T_2 \rangle - L_2 \langle T_1 \rangle \right]}{R\left[\langle T_2 \rangle - \langle T_1 \rangle \right]} \left(\frac{1}{\langle T_1 \rangle} - \frac{1}{T} \right) \right] =$$

$$= 2,53 \left[\frac{328}{T} \right]^{1,5} \exp\left[7935 \left(\frac{1}{328} - \frac{1}{T[\text{К}]} \right) \right].$$

На рис. 23.7 представлены зависимости $L(T)$ (*а*) и $p(T)$ (*б*).

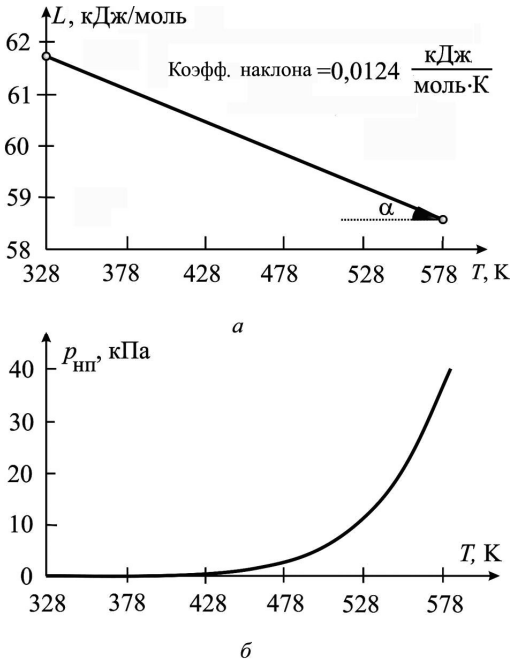


Рис. 23.7. Зависимости $L(T)$ (*а*) и $p(T)$ (*б*) для модели идеального газа.

Глава 24

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

24.1. Теоретический материал

Метод термодинамических функций, разработанный Дж. У. Гиббсом, широко используется при исследовании макроскопических систем.

Термодинамические потенциалы – это *функции состояния* макроскопической системы с размерностью энергии, зависящие от определенного набора термодинамических параметров и позволяющие найти все термодинамические характеристики системы в виде функций этих параметров. Изменение термодинамических потенциалов в любом замкнутом процессе (цикле) равно нулю. Существует много термодинамических потенциалов. Все они связаны между собой.

Термодинамические потенциалы являются функциями двух переменных, если число частиц N в системе не изменяется (или трех 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. 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 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*.

Термодинамические потенциалы для систем с постоянным числом частиц

1. Внутренняя энергия. Из первого и второго начал термодинамики следует, что внутренняя энергия является функцией *есте-*

ственных переменных S и V. Её полный дифференциал равен

$$\mathrm{d}U(S,V) = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V\ . \qquad (24.1)$$

Если процесс изохорический ($V = \mathrm{const}$), то $\delta A = p\mathrm{d}V = 0$ и

$$\mathrm{d}U_V(S,V) = \delta Q_V\ .$$

Из определения теплоемкости следует, что молярная теплоемкость в изохорическом процессе

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{\mathrm{d}T}\right)_V = \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T}\ .$$

2. Энтальпия. Если *в изобарическом процессе* ($p = \mathrm{const}$) совершается работа по изменению только объема, то первое начало термодинамики можно записать в виде:

$$\delta Q = \mathrm{d}(U + pV)\ . \qquad (24.2)$$

Функция

$$H = U + pV \qquad (24.3)$$

называется ***энтальпией*** (или *теплосодержанием*, или *тепловой функцией*) системы.

Чтобы определить, функцией каких переменных является энтальпия, найдем ее полный дифференциал:

$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}(U + pV) = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p = (\delta Q - p\mathrm{d}V) + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p =$$
$$= T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p \qquad (24.4)$$

Таким образом, энтальпия H является функцией естественных переменных энтропии S и давления p.

При <u>изобарическом процессе</u> и неизменном числе частиц дифференциал энтальпии равен элементарному количеству теплоты δQ_p:

$$\mathrm{d}H_p(S,p) = (T\mathrm{d}S)_p = \delta Q_p\ . \qquad (24.5)$$

Таким образом, изменение энтальпии ΔH равно количеству теплоты, которое сообщают системе или отводят от нее при постоянном давлении.

Из (24.5) следует, что для изобарических процессов ($p = \mathrm{const}$):

$$\mathrm{d}H_p(S,p) = \delta Q_p = \nu C_p \mathrm{d}T \ \text{ и}$$

$$C_p = \frac{1}{\nu}\left(\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}T}\right)_p\ . \qquad (24.6)$$

3. Свободная энергия Гельмгольца. На основании первого и второго начал термодинамики элементарная работа термодинами-

ческой системы

$$-\delta A = \mathrm{d}U - \delta Q = \mathrm{d}U - T\mathrm{d}S$$

в условиях изотермического процесса может быть представлена через полный дифференциал

$$-\delta A = \mathrm{d}(U - TS)\,.$$

функции

$$F = U - TS\,, \tag{24.7}$$

называемой ***свободной энергией Гельмгольца***.

Если при изотермическом процессе свободная энергия уменьшается, то система совершает работу $\delta A > 0$, равную убыли свободной энергии:

$$\delta A_T = -F = F_1 - F_2\,. \tag{24.8}$$

Таким образом, свободная энергия Гельмгольца является той частью внутренней энергии, которая может быть переведена в работу в изотермическом процессе. Вторая часть внутренней энергии, равная TS, не может быть превращена в работу в том же процессе и называется *связанной энергией*. Связанная энергия определяется хаотическим тепловым движением частиц системы.

Полный дифференциал dF свободной энергии равен:

$$\begin{gathered}\mathrm{d}F = \mathrm{d}(U - TS) = \mathrm{d}U - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T = \\ = (T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V) - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V = \mathrm{d}F(T,V)\,.\end{gathered} \tag{24.9}$$

Это означает, что свободная энергия является потенциалом *в естественных переменных* T и V.

В системе с фиксированными температурой и объемом положение устойчивого равновесия соответствует минимуму свободной энергии Гельмгольца. Для такой системы никакие изменения макроскопических параметров невозможны.

4. Потенциал Гиббса. Работа δA, совершаемая системой, может быть связана не только с изменением объема $\delta A_V = p\mathrm{d}V$. 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 работа по созданию поверхности раздела фаз при фазовых переходах, работа по поляризации диэлектриков в электрическом поле, намагничиванию магнетиков в магнитном поле и др.

Для получения еще одного термодинамического потенциала выделим из полной работы δA полезную работу $\delta A'$:

$$\delta A' = \delta A - \delta A_V = \delta A - p\mathrm{d}V ,$$

где по первому началу термодинамики $\delta A = \delta Q - \mathrm{d}U$.

Для изобарического процесса

$$-\delta A' = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V - \delta Q = \mathrm{d}(U + pV) - T\mathrm{d}S = \mathrm{d}H - T\mathrm{d}S .$$

Если процесс изобарно-изотермический, то

$$-\delta A' = \mathrm{d}(H - TS) . \qquad (24.10)$$

Термодинамическая функция

$$G = H - TS = U + pV - TS \qquad (24.11)$$

называется термодинамическим ***потенциалом Гиббса,*** или ***свободной энергией Гиббса***.

В изобарно-изотермическом процессе (при $p = \mathrm{const}$ и $T = \mathrm{const}$) полезная работа A' равна убыли потенциала Гиббса:

$$\delta A' = -\mathrm{d}G . \qquad (24.12)$$

Таким образом, по физическому смыслу свободная энергия Гиббса - это та часть теплосодержания (энтальпии) системы $H = G + TS$, которую система может превратить в полезную работу при постоянных температуре и давлении. Поэтому энергия Гиббса получила название *свободной* (как и свободная энергия Гельмгольца).

Важно отметить, что в изотермическом процессе изменение свободной энергии Гельмгольца F (24.8) равно *полной работе*, а в изобарно-изотермическом процессе изменение потенциала Гиббса (24.12) определяет величину только *полезной работы*.

Находя полный дифференциал от потенциала Гиббса, получаем, что *естественными переменными* потенциала являются температура и давление:

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}(H - TS) = \mathrm{d}H - S\mathrm{d}T - T\mathrm{d}S = \left(T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p\right) - S\mathrm{d}T - T\mathrm{d}S =$$
$$= V\mathrm{d}p - S\mathrm{d}T . \qquad (24.13)$$

Изотермический равновесный процесс без затраты внешних сил может протекать самопроизвольно только в направлении убывания энергии Гиббса до достижения ее минимума, которому отвечает термодинамически равновесное состояние системы.

Примечание. Выражения для термодинамических потенциалов представляют собой определенные комбинации известных термо-

динамических параметров состояния. В чем их преимущества? 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: $\mathrm{d}U = \nu C_V \mathrm{d}T$ (при $V = \mathrm{const}$) и $\mathrm{d}H = \nu C_p \mathrm{d}T$ (при $p = \mathrm{const}$).

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. 21).

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 не зависят от количества вещества (или от массы) термодинамической системы, 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:

внутренняя энергия $U(S,V,N) = N \cdot U_1(S/N, V/N)$, (24.14)

энтальпия $H(S,p,N) = N \cdot H_1(S/N, p)$, (24.15)

свободная энергия $F(V,T,N) = N \cdot F_1(V/N, T)$ (24.16)

потенциал Гиббса $G(T,p,N) = N \cdot G_1(T, p)$. (24.17)

Здесь индекс 1 у всех потенциалов соответствует значению данной функции в пересчете на одну частицу. Заметим, что отдельная частица никакими термодинамическими свойствами не облада-

ет, а речь идет о значении термодинамического параметра, приходящемся 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 переменных p и T) и называется ***химическим потенциалом***.

Для чистого вещества (однокомпонентной системы) химический потенциал равен:

$$\mu = (\partial G / \partial N)_{p,T} = G_1(p,T)\,. \qquad (24.18)$$

Таким образом, потенциал Гиббса G линейно связан с химическим потенциалом μ:

$$G(T,p) = N \cdot \mu\,. \qquad (24.19)$$

На практике удобно использовать все термодинамические величины в расчете не на одну частицу, а 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:

$$G(p,T) = \nu \cdot \mu\,. \qquad (24.20)$$

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 ($\mathrm{d}G = 0$), 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:

$$\left.\begin{aligned} p &= \text{const}, \\ T &= \text{const}, \\ \mu &= \text{const}. \end{aligned}\right\} \text{во всех точках системы}\,.$$

Химический потенциал 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.

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

$$\mathrm{d}\Phi = M\mathrm{d}x + N\mathrm{d}y\,, \tag{24.21}$$

где $M(x, y)$ и $N(x, y)$ также функции x и y. Из определения полного дифференциала следует, что

$$M = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial x}\right)_y,\ N = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial y}\right)_x. \tag{24.22}$$

В связи с тем, что дифференциал $\mathrm{d}\Phi$ является полным, *смешанные вторые частные производные* равны друг другу: $\frac{\partial^2\Phi}{\partial x\partial y} = \frac{\partial^2\Phi}{\partial y\partial x}$. Поэтому:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y. \tag{24.23}$$

Сравнивая (24.22) с дифференциалами от термодинамических потенциалов по естественным переменным, получаем *формулы для определения термодинамических параметров равновесного состояния по известным потенциалам при постоянном числе частиц* N=const:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V,\ -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S; \tag{24.24}$$

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p,\ V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S; \tag{24.25}$$

$$-S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V,\ -p = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T; \tag{24.26}$$

$$-S=\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p,\ V=\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T. \qquad (24.27)$$

По аналогии с (24.23) имеем четыре равенства между вторыми перекрестными производными, которые называются ***соотношениями Максвелла***, или *основными дифференциальными уравнениями термодинамики*:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S\partial V}=\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S=-\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V, \qquad (24.28)$$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S\partial p}=\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p=\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S, \qquad (24.29)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V\partial T}=\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T, \qquad (24.30)$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial p\partial T}=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T. \qquad (24.31)$$

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. 24.1 приведены четыре термодинамических потенциала в естественных переменных, их полные дифференциалы и частные производные.

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. Запишем полный дифференциал U как функции этих двух параметров:

Таблица 24.1

Полные дифференциалы и частные производные термодинамических потенциалов в естественных переменных

Параметры	Термодинамические потенциалы			
	$U(S,V)$	$F = U - TS$	$H = U + pV$	$G = U + pV - TS$
Полн. дифференциалы	$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$	$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V$	$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p$	$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p$
$\frac{\partial}{\partial x}$, $\frac{\partial}{\partial y}$	$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$ $-p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$	$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$ $p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$	$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p$ $V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$	$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$ $V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$
$\frac{\partial^2}{\partial x \partial y}$	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$	$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$	$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$
$\frac{\partial^2}{\partial x^2}$, $\frac{\partial^2}{\partial y^2}$	$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V = \frac{T}{C_V}$ $\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S = \frac{1}{V\chi_S}$	$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V = -\frac{C_V}{T}$ $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T = \frac{1}{V\chi_T}$	$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_p = \frac{T}{C_p}$ $\left(\frac{\partial^2 H}{\partial p^2}\right)_S = -V\chi_S$	$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p = -\frac{C_p}{T}$ $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T = -V\chi_T$

$$\mathrm{d}U(T,V) = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V\,. \qquad (24.32)$$

Поскольку для одного моля $(\partial U/\partial T)_V = C_V$, то уравнение (24.32) принимает вид:

$$\mathrm{d}U(T,V) = C_V\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V\,. \qquad (24.33)$$

Найдем также выражение для полного дифференциала энтропии dS из первого начала термодинамики, где учтем, что

$$\mathrm{d}U(S,V) = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V\,. \qquad (24.34)$$

Выразив из уравнения (24.34) dS, получаем:

$$\mathrm{d}S(U,V)=\frac{\mathrm{d}U}{T}+p\frac{\mathrm{d}V}{T}, \qquad (24.35)$$

следовательно, *энтропия* является функцией естественных переменных U и V. Если записать выражение для полного дифференциала энтропии как функции этих двух переменных, получим:

$$\mathrm{d}S(U,V)=\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V \mathrm{d}U+\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U \mathrm{d}V . \qquad (24.36)$$

Сравнивая выражения (24.35) и (24.36), находим:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V=\frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U=\frac{p}{T} .$$

Подставим соотношение (24.33) в уравнение (24.34). В результате получим уравнение Гиббса в переменных T и V:

$$T\mathrm{d}S=C_V\mathrm{d}T+\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T+p\right]\mathrm{d}V , \qquad (24.37)$$

откуда для полного дифференциала энтропии имеем:

$$\mathrm{d}S=\frac{C_V}{T}\mathrm{d}T+\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T+\frac{p}{T}\right]\mathrm{d}V . \qquad (24.38)$$

Запишем выражение для полного дифференциала энтропии как функции переменных T и V:

$$\mathrm{d}S(T,V)=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T+\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V . \qquad (24.39)$$

Используем *метод сравнения коэффициентов*, широко применяемый в термодинамике. Сравнивая выражения (24.38) и (24.39), находим:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V=\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=\frac{C_V}{T}, \qquad (24.40)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T=\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T+\frac{p}{T} . \qquad (24.41)$$

Учитывая соотношение Максвелла $\left(\partial S/\partial V\right)_T=\left(\partial p/\partial T\right)_V$ (24.30), из (24.41) получаем выражение для производной

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p . \qquad (24.42)$$

Это уравнение называют *термодинамическим уравнением состояния*. Оно связывает калорическое уравнение состояния $U=U(T,V)$ с термическим уравнением состояния $f(p,V,T)=0$.

Подставляя (24.42) в соотношение (24.33), для полного дифференциала внутренней энергии в переменных T и V окончательно получаем:

$$\mathrm{d}U(T,V)=C_V\,\mathrm{d}T+\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p\right]\mathrm{d}V\,. \qquad (24.43)$$

Одновременно из формулы (24.38) находим выражение для дифференциала энтропии:

$$\mathrm{d}S=\frac{C_V}{T}\,\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\mathrm{d}V\,. \qquad (24.44)$$

В табл. 24.2 приведены дифференциалы и частные производные термодинамических функций S, U и H в переменных (p, V, T).

Таблица 24.2

Полные дифференциалы и частные производные термодинамических потенциалов *S*, *U* и H в переменных *p*, *V* и *T*

Параметры	Термодинамические потенциалы		
	$S(T,V)$	$U(T,V)$	$H(T,p)$
Полн. дифференциалы	$\mathrm{d}S=\frac{C_V}{T}\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\mathrm{d}V$	$\mathrm{d}U=C_V\mathrm{d}T+\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p\right]\mathrm{d}V$	$\mathrm{d}H=C_p\mathrm{d}T-\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p-V\right]\mathrm{d}p$
$\frac{\partial}{\partial x}$, $\frac{\partial}{\partial y}$	$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V=\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=\frac{C_V}{T}$ $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T=\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T+\frac{p}{T}$	$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=C_V$ $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p$	$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p=C_p$ $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T=V-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$
$\frac{\partial^2}{\partial x\partial y}$	$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T+p$	$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V$	$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T=-T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p$

24.2. Задачи с решениями

Задача 24.2.1. Уравнение состояния вещества связывает параметры p, V и T и в общем виде может быть записано как $f(p,V,T)=0$. Доказать, что выполняется следующее соотношение между частными производными параметров состояния: $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T=-1$.

Решение

Найдем полный дифференциал давления, считая его функцией температуры T и объема V:

$$\mathrm{d}p=\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\mathrm{d}V.$$

При изобарическом процессе $\mathrm{d}p = 0$, и уравнение принимает вид:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\mathrm{d}V=0.$$

Деля его на $\mathrm{d}V$, получаем:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p+\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T=0$$

(здесь учтено, что производная температуры по объему является частной производной, так как берется при $p = \mathrm{const}$).

Из последнего уравнения окончательно получаем:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T=-1.$$

Задача 24.2.2. Определить изменение энтальпии одного моля идеального газа в обратимом адиабатическом процессе при переходе из состояния (V_1, T_1) в состояние (V_2, T_2). Теплоемкость C_p газа в заданном интервале температур постоянна.

Решение

<u>Способ 1.</u> Используем формулу (24.4) для дифференциала энтальпии:

$$\mathrm{d}H(S,p)=T\mathrm{d}S+V\mathrm{d}p.$$

Так как в адиабатическом процессе $\mathrm{d}S = 0$, то

$$\mathrm{d}H = V\mathrm{d}p\,,$$

$$\Delta H = \int \mathrm{d}H = \int V\mathrm{d}p\,. \qquad (24.45)$$

Записывая уравнение адиабатического процесса в p–V параметрах:

$$p = p_1 V_1^{\gamma} / V^{\gamma}$$

и используя формулу (24.45), находим:

$$\Delta H = \int_{V_1}^{V_2} V\mathrm{d}\left(\frac{p_1 V_1^{\gamma}}{V^{\gamma}}\right) = \frac{\gamma p_1 V_1^{\gamma}}{\gamma - 1}\left(V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}\right).$$

Учтем, что для идеального газа

$$\gamma/(\gamma - 1) = C_p / R$$

и из уравнения процесса в T–V переменных следует, что

$$V_2^{1-\gamma} / V_1^{1-\gamma} = T_2 / T_1\,,$$

а из уравнения состояния – $p_1 V_1 = RT_1$. Таким образом, изменение энтальпии равно:

$$\Delta H = \frac{\gamma p_1 V_1}{\gamma - 1}\left[V_2^{1-\gamma} / V_1^{1-\gamma} - 1\right] = C_p T_1 \left[T_2 / T_1 - 1\right] = C_p\left(T_2 - T_1\right).$$

<u>Способ 2.</u> Воспользуемся тем, что энтальпия является функцией состояния, поэтому её изменение равно разности значений энтальпии в конечном и начальном состояниях:

$$\Delta H = H_2 - H_1 = (U_2 + p_2 V_2) - (U_1 + p_1 V_1) =$$
$$= U_2 - U_1 + p_2 V_2 - p_1 V_1 = C_V\left(T_2 - T_1\right) + R\left(T_2 - T_1\right) = C_p\left(T_2 - T_1\right).$$

Для всех изобарических процессов (не только с идеальными газами) изменение энтальпии также выражается соотношением

$$\Delta H = C_p (T_2 - T_1)\,. \qquad (24.46)$$

***Ответ*:** $\Delta H = C_p (T_2 - T_1)$.

Задача 24.2.3. Для некоторой термодинамической системы задана свободная энергия в ее естественных переменных:

$$F = C_V T\left(1 - \ln(T/T_0\right) - RT\ln(V/V_0) + aT + \beta\,,$$

где C_V – молярная теплоемкость в изохорическом процессе, α, β, T_0 и V_0 – постоянные. Найти термическое и калорическое уравнения состояния системы.

Решение

Исходя из выражения для полного дифференциала свободной энергии $\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V$, находим энтропию и давление системы в переменных T, V:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = C_V \ln\left(T/T_0\right) + R\ln(V/V_0) - a, \qquad (24.47)$$

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = RT / V. \qquad (24.48)$$

Последнее уравнение является термическим уравнением состояния. Калорическое уравнение состояния находим из соотношения:

$$U = F + TS = C_V T + \beta. \qquad (24.49)$$

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 24.2.4. Получить *уравнение Гиббса – Гельмгольца*, связывающее энтальпию и потенциал Гиббса:

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)\bigg|_p = -\frac{H}{T^2}. \qquad (24.50)$$

Решение

Из соотношения $G = H - TS$ выразим $-H/T^2$ и используем для энтропии уравнение $-S = \left(\partial G/\partial T\right)_p$:

$$-\frac{H}{T^2} = -\frac{G}{T^2} - \frac{S}{T} = -\frac{G}{T^2} + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)\bigg|_p.$$

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:

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right)\bigg|_V = -\frac{U}{T^2}. \qquad (24.51)$$

3. Уравнение Гиббса – Гельмгольца (24.50) часто используется при анализе процессов, происходящих при T=const и $V \approx$ const (например, работа в электрическом и магнитном полях, механические деформации и др.). Пусть система переходит из состояния 1 в состояние 2. Используем (24.50) для изменений свободной и внутренней энергий. Исходя из выражения для полного дифференциала свободной энергии $\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V$, находим энтропию и давление системы в переменных T, V:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = C_V \ln\left(T/T_0\right) + R\ln(V/V_0) - a,$$

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = RT/V.$$

Последнее уравнение является термическим уравнением состояния. Калорическое уравнение состояния находим из соотношений:

$$-\Delta F_{V,T} = A \quad \text{и} \quad -\Delta U_{V,T} = Q,$$

из которых получаем:

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{A}{T}\right)_V = -\frac{Q}{T^2} \quad \text{или} \quad A = -Q + T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V. \qquad (24.52)$$

Задача 24.2.5. Показать, что для веществ, у которых объем линейно изменяется с температурой, теплоемкость C_p не зависит от давления.

Решение

Выберем в качестве переменных параметры (*p, T*). Требуется показать, что

$$\left(\partial C_p / \partial p\right)_T = 0. \qquad (24.53)$$

Так как $C_p = \left(T\partial S / \partial T\right)_p$, условие (24.53) можно записать в виде

$$\left[T\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p\right]_T = \left[T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\right]_p = 0. \qquad (24.54)$$

Параметры (*p, T*) являются естественными переменными для потенциала Гиббса, дифференциал которого

$$\mathrm{d}G = V\mathrm{d}p - S\mathrm{d}T.$$

Используя соотношение Максвелла:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

и условие, следующее из линейной зависимости объема от температуры: $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \text{const}$, 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 24.2.6. Получить выражения для дифференциала энтальпии $\mathrm{d}H$ и энтропии $\mathrm{d}S$ как функций температуры T и давления p.

Решение

Запишем полный дифференциал энтальпии в естественных переменных:

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p. \qquad (24.55)$$

В тоже время, полный дифференциал H как функция независимых переменных p и T имеет вид:

$$\mathrm{d}H(T,p) = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p = C_p\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p \qquad (24.56)$$

(здесь учтено, что для изобарических процессов для одного моля вещества: $\mathrm{d}H_p(S,p) = \delta Q_p = C_p\mathrm{d}T$, где C_p – молярная теплоемкость при постоянном давлении: $C_p = (\mathrm{d}H / \mathrm{d}T)_p$).

Переписав уравнение (24.55) в виде: $T\mathrm{d}S = \mathrm{d}H - V\mathrm{d}p$, подставим в него $\mathrm{d}H$ (24.56) и получим:

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right]\mathrm{d}p.$$

Из условия равенства смешанных частных производных

$\dfrac{\partial^2 S}{\partial p \partial T} = \dfrac{\partial^2 S}{\partial T \partial p}$ следует:

$$\frac{\partial}{\partial p}\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p\right]_T = \frac{\partial}{\partial T}\left\{\frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right]\right\}_p . \qquad (24.57)$$

Произведя дифференцирование, приходим к уравнению:

$$\frac{1}{T}\cdot\frac{\partial^2 H}{\partial p \partial T} = -\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T + \frac{1}{T}\cdot\frac{\partial^2 H}{\partial T \partial p} + \frac{V}{T^2} - \frac{1}{T}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p ,$$

откуда находим:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p . \qquad (24.58)$$

Подставляя (24.58) в (24.56), получаем дифференциал энтальпии в параметрах T и p:

$$\mathrm{d}H = C_p \mathrm{d}T + \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]\mathrm{d}p . \qquad (24.59)$$

Для полного дифференциала энтропии находим:

$$\mathrm{d}S = C_p \frac{\mathrm{d}T}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}p . \qquad (24.60)$$

Ответ: $\mathrm{d}H = C_p \mathrm{d}T + \left[V - T\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]\mathrm{d}p$;

$$\mathrm{d}S = C_p \frac{\mathrm{d}T}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}p .$$

Задача 24.2.7. Используя выражения (24.44) и (24.60) для дифференциала энтропии в переменных (T, V) и (T, p), найти 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. Убедиться в справедливости полученного соотношения для случая идеального газа.

Решение

Приравнивая дифференциалы энтропии, выраженные через изменения dT, dV (24.44) и dT, dp (24.60), получаем:

$$C_V \frac{\mathrm{d}T}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V = C_p \frac{\mathrm{d}T}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}p ,$$

откуда находим:

$$C_p - C_V = T\left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T} + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}\right]. \qquad (24.61)$$

Разность теплоемкостей $C_p - C_V$ в изобарическом процессе ($dp = 0$):

$$C_p - C_V = T\left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]. \qquad (24.62)$$

Три параметра состояния p, V и T связаны между собой уравнением состояния. Поэтому для частных производных этих переменных используем равенство: $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -1$ (см. **задачу 24.2.1**) и находим $(\partial p / \partial T)_V$:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{(\partial V / \partial T)_p}{-(\partial V / \partial p)_T} = \frac{\alpha_p}{\chi_T}, \qquad (24.63)$$

где учтено что $\alpha_p = (\partial V / \partial T)_p / V$, $\chi_T = -(\partial V / \partial p)_T / V$.

Из уравнения (24.62) с учетом (24.63) получаем:

$$C_p - C_V = T\frac{\alpha_p}{\chi_T}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = TV\frac{\alpha_p^2}{\chi_T}. \qquad (24.64)$$

Дифференцируя уравнение состояния $pV = RT$, для одного моля идеального газа определяем:

$$\alpha_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T}, \qquad (24.65)$$

$$\chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{p}. \qquad (24.66)$$

Подставляя (24.65) и (24.66) в (24.64), получаем уравнение

Майера: $C_p - C_V = R$ и, таким образом, убеждаемся в справедливости соотношения (24.64) на примере идеального газа.

Ответ: $C_p - C_V = TV\alpha_p^2 / \chi_T$.

Задача 24.2.8. Для некоторой термодинамической системы известна свободная энергия $F(T,V)$. Выразить разность теплоемкостей $C_p - C_V$ через производные свободной энергии по ее естественным переменным.

Решение

Используем формулу (24.62):

$$C_p - C_V = T\left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right],$$

в которой давление выразим через первую производную от свободной энергии: $p = -\left(\partial F/\partial V\right)_T$.

Первый сомножитель в (24.62) принимает вид:

$$\left(\partial p/\partial T\right)_V = -\partial^2 F\big/\partial V \partial T .$$

Для преобразования второго сомножителя в (24.62) используем соотношение

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -1 ,$$

в результате чего получим:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\frac{\left(\partial p/\partial T\right)_V}{\left(\partial p/\partial V\right)_T} = -\frac{\left(\partial^2 F\big/\partial V \partial T\right)}{\left(\partial^2 F\big/\partial V^2\right)_T} .$$

Окончательно находим:

$$C_p - C_V = T\frac{\left(\partial^2 F\big/\partial T \partial V\right)^2}{\left(\partial^2 F\big/\partial V^2\right)_T} .$$

Ответ: $C_p - C_V = T\left(\partial^2 F\big/\partial T \partial V\right)^2 \Big/ \left(\partial^2 F\big/\partial V^2\right)_T$.

Задача 24.2.9. Для одного моля идеального газа вычислить внутреннюю энергию, энтропию, энтальпию, свободную энергию и потенциал Гиббса и их зависимость от температуры и давления.

Решение

Для одного моля идеального газа *внутренняя энергия* $U = C_V T$ и э*нтальпия* с учетом уравнения состояния $pV = RT$ и уравнения Майера $C_V + R = C_p$ имеет вид:

$$H = U(T) + pV = C_V T + RT = C_p T\,. \qquad (24.67)$$

Внутренняя энергия и энтальпия идеального газа не зависят от давления и линейно возрастают с ростом температуры:

$$U\uparrow \text{ и } H\uparrow \text{ при } T\uparrow.$$

Энтропия одного моля идеального газа равна:

$$\begin{aligned} S(U,V) &= S_0 + C_V \ln\frac{T}{T_0} + R\ln\frac{V}{V_0} = S_0 + C_V \ln\frac{T}{T_0} - R\ln\frac{T_0 p}{T p_0} = \\ &= S_0 + \left(C_V + R\right)\ln\frac{T}{T_0} - R\ln\frac{p}{p_0} = S_0 + C_p \ln\frac{T}{T_0} - R\ln\frac{p}{p_0}\,. \end{aligned} \qquad (24.68)$$

С учетом (24.68) получаем с*вободную энергию* моля идеального газа:

$$F(p,T) = U - TS = C_V T - TS_0 - TC_p \ln\frac{T}{T_0} + RT\ln\frac{p}{p_0}\,, \qquad (24.69)$$

скорость ее изменения с температурой составляет:

$$\left(\frac{\mathrm{d}F(p,T)}{\mathrm{d}T}\right)_p = \left(\frac{\mathrm{d}(U - TS)}{\mathrm{d}T}\right)_p = C_V - T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p - S =$$

$$= (C_V - C_p) - S = -(R + S)\,.$$

Потенциал Гиббса и его дифференциал (как функции p и T):

$$G(p,T) = H - TS = C_p T - TS\,,$$

$$\mathrm{d}G(p,T) = C_p \mathrm{d}T - S\mathrm{d}T - T\mathrm{d}S$$

в приближении $C_p = \text{const}$ (с учетом выражения (24.68) для энтропии) принимают вид:

$$G(p,T) = H - TS = T\left(C_p - S_0 + R\ln\frac{p}{p_0}\right) - C_p T \ln\frac{T}{T_0}\,, \qquad (24.70)$$

$$\mathrm{d}G(p,T) = C_p\mathrm{d}T - S\mathrm{d}T - T\mathrm{d}S = -S\mathrm{d}T + RT\frac{\mathrm{d}p}{p}. \qquad (24.71)$$

Скорость изменения потенциала Гиббса с температурой при p = const определяется только энтропией:

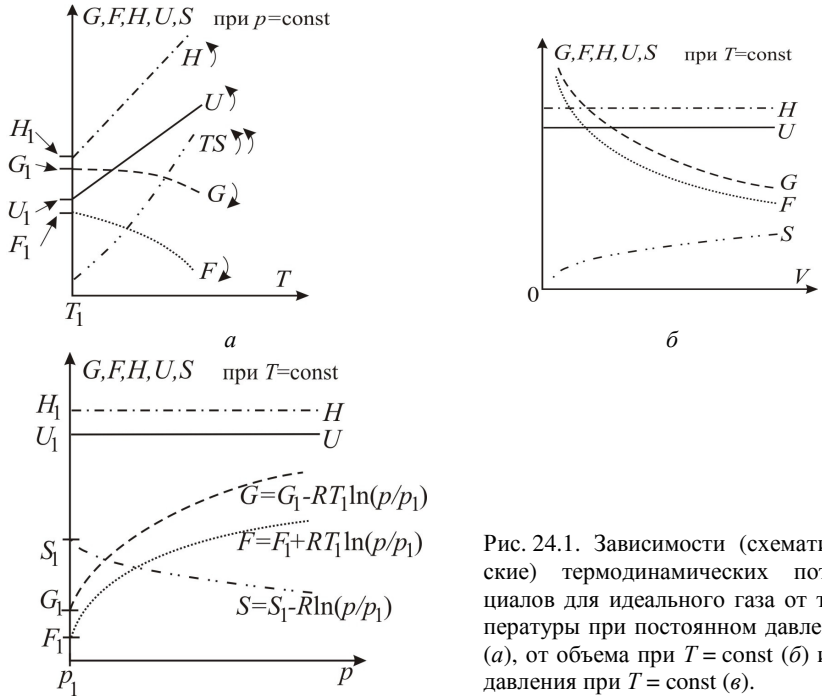


Рис. 24.1. Зависимости (схематические) термодинамических потенциалов для идеального газа от температуры при постоянном давлении (*а*), от объема при T = const (*б*) и от давления при T = const (*в*).

$$\left(\frac{\mathrm{d}G(p,T)}{\mathrm{d}T}\right)_p = \left(\frac{\mathrm{d}(H-TS)}{\mathrm{d}T}\right)_p = C_p - T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p - S = -S\,. \qquad (24.72)$$

Так как $S > 0$, то *при постоянном давлении* с ростом температуры свободная энергия F и потенциал Гиббса G уменьшаются:

$$F\downarrow \text{ и } G\downarrow \text{ при } T\uparrow.$$

Схематичные зависимости термодинамических потенциалов от различных параметров приведены на рис. 24.1.

Ответ: $U = C_V T$, $S = S_0 + C_p \ln\frac{T}{T_0} - R\ln\frac{p}{p_0}$, $H = C_p T$,

$$F(p,T) = T\left(C_V - S_0 - C_p\ln\frac{T}{T_0} + R\ln\frac{p}{p_0}\right),$$

$$G(p,T)=T\left(C_p - S_0 + R\ln\frac{p}{p_0} - C_p\ln\frac{T}{T_0}\right).$$

24.3. Задачи для самостоятельного решения

Задача 24.3.1. Определить изменение свободной энергии ν молей идеального газа при изотермическом расширении от объема V_1 до объема V_2 при температуре T.

Ответ: $\Delta F = -\Delta A = -\nu RT\ln\left(V_2/V_1\right)$.

Задача 24.3.2. Для некоторой термодинамической системы известна свободная энергия Гиббса $G(T,p)$. Выразить разность теплоемкостей $C_p - C_V$ через производные потенциала Гиббса по его естественным переменным.

Ответ: $C_p - C_V = -T\dfrac{\left(\partial^2 G/\partial T\partial p\right)^2}{\left(\partial^2 G/\partial p^2\right)_T}$.

Задача 24.3.3. Известна функциональная зависимость внутренней энергии от энтропии и объема:

$$U = C_V V^{(C_V - C_p)/C_V}\exp\left[\frac{S-S_0}{C_V}\right].$$

Найти термическое уравнение состояния $p = p(T,V)$ и выражение для энергии $U = U(T,V)$ в параметрах (T,V).

Ответ: $p = T\dfrac{C_p - C_V}{V}$, $U = C_V T$.

Задача 24.3.4. Получить общий вид термического уравнения состояния для системы, внутренняя энергия которой: (1) не зависит от объема; (2) зависит от объема по закону $\left(\partial U/\partial V\right)_T = a/V^2$, 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 24.3.5. Выразить разность удельных (изобарической и изохорической) теплоемкостей $c_p - c_V$ через коэффициенты теплового расширения α_p и изотермической сжимаемости χ_T при заданных температуре T и плотности вещества ρ.

Ответ: $c_p - c_V = \dfrac{T\alpha_p^2}{\rho\chi_T}$.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение П1. Интеграл вероятностей

Интеграл вероятностей

$$\Phi(U) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^U e^{-t^2/2} dt \,, \qquad (\text{П.1})$$

где $t = \dfrac{m - <m>}{\sigma}$.

Пояснения к использованию интеграла вероятностей.

Пусть известны <*m*> и σ.

1. Требуется найти вероятность того, что значения случайной величины лежат в интервале от $<m>$ до $m_1 = <m> + a$. Параметр *t* при этом изменяется от нуля до

$$U_1 = \frac{m_1 - <m>}{\sigma} = \frac{[<m> + a] - <m>}{\sigma} = \frac{a}{\sigma} \qquad (\text{П.2})$$

Искомая вероятность равна

$$\Phi = \Phi(U_1) \,. \qquad (\text{П.3})$$

2. Так как распределение симметрично относительно <*m*>, то вероятность Φ_2, с которой случайная величина принимает значения от $<m> - a$ до $<m>$, равна $\Phi_2 = \Phi_1 = \Phi(U_1)$.

3. Вероятность Φ_3, с которой случайная величина принимает значения от $<m> + a$ до $<m> + b$, равна

$$\Phi_3 = \Phi(U_2) - \Phi(U_1) \,, \qquad (\text{П.4})$$

где $U_2 = b/\sigma$, $U_1 = a/\sigma$ (П3.2).

Таблица I.1.

Интеграл вероятностей

U	Φ(*U*)	*U*	Φ(*U*)	*U*	Φ(*U*)
0,0	0,00000	1,2	0,38493	2,4	0,49180
0,1	0,03983	1,3	0,40320	2,5	0,49379
0,2	0,07926	1,4	0,41924	2,6	0,49534
0,3	0,11791	1,5	0,43319	2,7	0,49653
0,4	0,15542	1,6	0,44520	2,8	0,49744
0,5	0,19146	1,7	0,45543	2,9	0,49813
0,6	0,22575	1,8	0,46407	3,0	0,49865

0,7	0,25804	1,9	0,47128	3,5	0,4997674
0,8	0,28814	2,0	0,47725	4,0	0,4999683
0,9	0,31594	2,1	0,48214	4,5	0,4999966
1,0	0,34134	2,2	0,486109	5,0	0,4999997
1,1	0,36433	2,3	0,48928		

Приложение П2. Сведения из математики

$$I = \int_0^\infty \mathrm{e}^{-\alpha x^2}\, dx = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \qquad (\text{ПП.1})$$

$$I_{2n} = \int_0^\infty x^{2n}\, \mathrm{e}^{-\alpha x^2}\, dx = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}\,\frac{1}{2}\cdot\frac{3}{2}\cdot\frac{5}{2}\cdots\frac{2n-1}{2}\cdot\alpha^{-n} \qquad (\text{ПП.2})$$

$$I_{2n+1} = \int_0^\infty x^{2n+1}\, \mathrm{e}^{-\alpha x^2}\, dx = \frac{1}{2}\frac{n!}{\alpha^{n+1}} \qquad (\text{ПП.3})$$

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.