

КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ

**МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ
К СЕМИНАРСКИМ ЗАНЯТИЯМ
ПО ТЕМЕ «ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
В МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФИЗИКЕ»**

Казань – 2014

УДК 530.10

*Принято на заседании кафедры общей физики
Протокол № 7 от 24 февраля 2014 года*

Научный редактор
профессор кафедры общей физики КФУ
Альберт Вартанович Аганов

Рецензент:
доктор физико-математических наук,
профессор кафедры КГЭУ **В.А. Уланов;**

Еремина Р.М., Мутыгуллина А.А.

Методическое пособие к семинарским занятиям по теме «Термодинамические методы в молекулярной физике» / под ред. А.В. Аганова. – Казань: Казан. ун-т, 2014. – 42 с.

В пособии описаны некоторые стандартные методы решения задач по теме “термодинамические методы в молекулярной физике”. Приводится необходимый теоретический материал и задачи для самостоятельного решения. Пособие рассчитано на студентов первого курса Института Физики.

© Еремина Р.М., Мутыгуллина А.А., 2014
© Казанский университет, 2014

Оглавление

<i>Термодинамические методы</i>	4
<i>Раздел 1. Первое начало термодинамики</i>	5
<i>§1.1. Формулировка первого начала термодинамики</i>	5
Задача 1.1	11
Задачи для самостоятельного решения: 1.2, 1.3	12
<i>§ 1.2. Теплоемкость</i>	13
Задача 1.4	14
Задача 1.5	15
Задача 1.6	16
Задачи для самостоятельного решения: 1.7– 1.10	17
<i>§ 1.3. Газ Ван-дер-Ваальса</i>	18
Задача 1.11	22
Задачи для самостоятельного решения: 1.12–1.15	24
<i>Раздел 2. Второе начало термодинамики</i>	25
<i>§ 2.1. Тепловые машины</i>	26
<i>§ 2.2. Формулировки второго начала термодинамики</i>	29
Задача 2.1	30
Задачи для самостоятельного решения: 2.2–2.6	31
<i>§ 2.3. Энтропия</i>	32
Задача 2.7	38
Задача 2.8	38
Задачи для самостоятельного решения: 2.9–2.15	40
Некоторые физические константы	41
Литература	42

Термодинамические методы.

Для изучения макроскопических свойств веществ и законов, которым подчиняются превращения вещества из одного состояния в другое, в молекулярной физике применяются два взаимосвязанных метода: статистический, основанный на молекулярно-кинетической теории, и термодинамический. Они не имеют четко ограниченной области изучаемых физических явлений и представляют собой методы изучения любых макроскопических систем, находящихся в равновесных состояниях. Часто при этом говорят о едином *методе статистической термодинамики, являющейся частью статистической физики*. Статистическая физика — это раздел теоретической физики, посвященный изучению систем с произвольным (часто — бесконечным или несчетным) числом степеней свободы.

Термодинамика занимается изучением свойств вещества, связанных с тепловым движением и характеризуемых макроскопическими параметрами на основе общих законов, называемых началами термодинамики, без выяснения микроскопических механизмов изучаемых явлений. Термодинамика основывается на трех началах. Первое является выражением закона сохранения энергии в тепловых процессах. Второе начало характеризует направление развития этих процессов. Третье начало накладывает ограничения на процессы, утверждая невозможность процессов, приводящих к достижению абсолютного нуля термодинамической температуры.

При решении задач термодинамическими методами, используются макропараметры P , V и T , экспериментальные величины, характеризующие систему в целом в равновесии (т.е. в наиболее вероятном состоянии) и полученные при рассмотрении статистических закономерностей системы идеального газа.

Термодинамика возникла в первой половине 19 века как теоретическая основа начавшей развиваться в то время теплотехники. Ее первоначальная задача сводилась к изучению закономерностей превращения тепла в механическую работу в тепловых двигателях и исследованию условий, при которых такое

превращение является наиболее оптимальным. Именно такую цель преследовал французский инженер и физик Сади Карно (1796-1832) в сочинении «О движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу» (1824 г.), в котором впервые были заложены основы термодинамики, хотя и сохранились старые ошибочные воззрения на теплоту как на какое-то невесомое вещество, которое не может быть ни создано, ни уничтожено. В дальнейшем термодинамика вышла далеко за пределы указанной технической задачи. Приложения к тепловым двигателям, холодильным установкам и прочим вопросам теплотехники выделились в самостоятельный раздел, называемый технической термодинамикой.

В настоящее время статистическая термодинамика является хорошо разработанной теорией, основы которой заложены еще Гиббсом. Статистическая неравновесная термодинамика, изучающие многие неравновесные явления, (например, термоэлектрические, гальваноманнитные и т.д.) находится еще в процессе развития и далека от своего завершения.

Раздел 1. Первое начало термодинамики.

§1.1. Формулировка первого начала термодинамики.

Первое начало термодинамики выражает закон сохранения энергии для систем, в которых существенное значение имеют тепловые процессы. При сообщении термодинамической системе некоторого количества теплоты Q в общем случае изменяется ее внутренняя энергия на величину ΔU и система совершает работу A .

Понятие **работы** пришло в термодинамику из механики. Если в случае одномерного движения задана сила f , то элементарная работа определяется формулой $\delta A = f d\xi$, где ξ - обобщенная координата*. Заметим, что уже в механике выражение для элементарной работы не является, вообще говоря, дифференциалом некоторой функции координаты ξ , так как сила может явно зависеть не только от ξ , но и от времени и от производных ξ по времени. Работа A , в общем случае, не определяется заданием начального и конечного состояний

системы. Ее величина зависит также от способа или пути перехода системы из начального состояния в конечное. Про величины такого рода говорят, что они не являются функциями состояния. Для малого приращения такой величины используют знак δ .

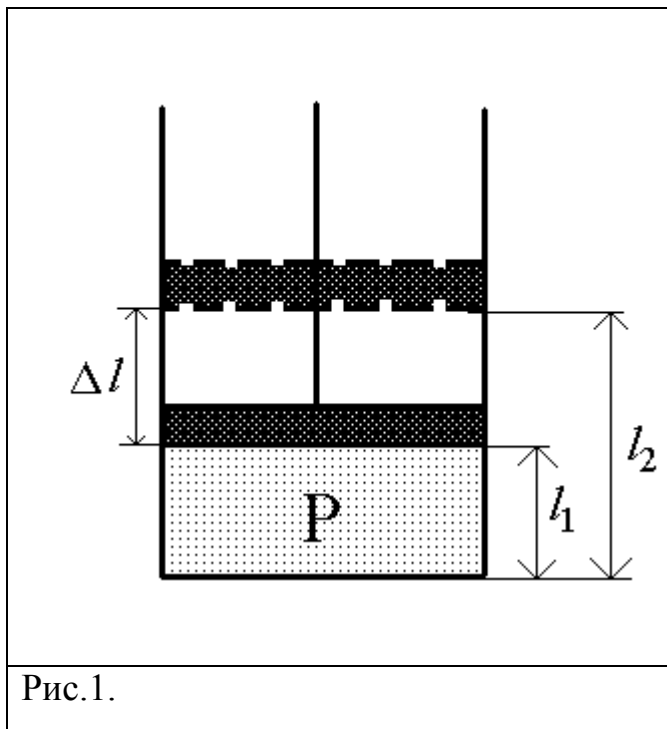


Рис.1.

С другой стороны, некая функция Φ является функцией состояния, когда она имеет вполне определенное значение в заданном состоянии системы, не зависящее от того, каким путем или способом система в это состояние приведена. Бесконечно малое приращение этой величины является полным дифференциалом и обозначается как $d\Phi$.

Рассмотрим *работу*, которая совершается при изменении объема, занимаемого идеальным газом. Для того, чтобы уменьшить объем, занимаемый газом, надо совершить работу по преодолению сил давления газа. Представим себе газ, заключенный в цилиндрическом объеме с поршнем, движение которого изменяет объем газа. Найдем выражение для работы, совершаемой газом при изменениях его объема. Предположим, что газ, находящийся в цилиндрическом сосуде под поршнем, изобарно расширяется от V_1 до V_2 (рис.1). При этом поршень перемещается на расстояние $\Delta l = l_1 - l_2$, а объем газа изменяется на $\Delta V = V_2 - V_1$.

*Обобщенные координаты - независимые параметры любой размерности, число которых равно числу степеней свободы механической системы и которые однозначно определяют положение системы. Обобщенными координатами пользуются для решения задачи, когда система подчиняется связям, налагающим ограничения на ее движение.

На поршень, площадь поперечного сечения которого S , со стороны газа действует сила $F=pS$. Так как направление этой силы совпадает с направлением перемещения поршня, то работа, совершаемая газом равна:

$$A=F\Delta l=pS\Delta l=p\Delta V. \quad (1.1)$$

Принято, что работа, производимая внешними силами над газом, имеет отрицательный знак, а работа, производимая газом при увеличении его объема, имеет положительный знак. Если при изменении объема газа его давление изменяется, то следует записать элементарную работу, соответствующую достаточно малому изменению объема dV :

$$\delta A=pdV. \quad (1.2)$$

Проинтегрировав (1.2), получим работу, совершаемую газом

$$A = \int_{V_1}^{V_2} pdV. \quad (1.3)$$

В молекулярной физике энергия, которая связана с движением частиц системы (например, молекул) и взаимодействием их между собой, называется **внутренней**. Таким образом, к внутренней энергии не относится кинетическая энергия, связанная с движением центра масс системы, то есть движения совокупности частиц как целого, и энергия, заключенная внутри частицы.

Для определения **внутренней энергии идеального газа** необходимо использовать теорему о равномерном распределении энергии по степеням свободы. В статистической физике число степеней свободы (i) соответствует независимым обобщенным координатам, определяющим полную энергию или функцию Гамильтона системы. При этом каждый атом молекулы будет заменяться материальной точкой, не имеющей протяженности. Энергия такой молекулы может быть записана в виде: $\epsilon = \epsilon_{\text{пост}} + \epsilon_{\text{вращ}} + \epsilon_{\text{кол}}$, где $\epsilon_{\text{пост}}$, $\epsilon_{\text{вращ}}$ и $\epsilon_{\text{кол}}$ – соответственно энергии поступательного, вращательного и колебательного движений. Поступательное движение многоатомной молекулы в пространстве ничем не отличается от поступательного движения одноатомных молекул, поскольку сводится к движению центра тяжести системы, положение которого

задается тремя координатами x , y и z . Они определяют три степени свободы поступательного движения. Количество степеней свободы, связанные с вращательным движением, задаются количеством взаимно перпендикулярных осей, вокруг которых может вращаться многоатомная молекула, меняя свое положение в пространстве. Поэтому для одноатомного газа $i=3$, так как говорить о вращении вокруг какой-либо оси для одного атома в модели идеального газа не имеет смысла, для двухатомной молекулы $i=5$. Колебание же атомов в молекуле, происходит вдоль линий, их соединяющей. На одну колебательную степень свободы приходится в среднем энергия вдвое больше, чем на одну степень поступательного или вращательного движения, так как энергия колебательного движения складывается из одинаковых средних значений кинетической и потенциальной энергий. В условиях статистического равновесия на каждую степень свободы поступательного и вращательного движения системы приходится одинаковая средняя энергия $kT/2$.

Классическая теория, в основном, правильно описывает тепловые явления в газе в некоторых узких интервалах температур, однако температурная зависимость теплоемкости в целом, наблюдаемая в эксперименте, ведет себя далеко не так, как предсказывает классическая теория (см. рис.2). На рисунке приведена качественная зависимость молярной теплоемкости C_V от температуры для аргона (Ar) и водорода (H_2). Лишь для одноатомных газов (Ar) теплоемкость C_V в широком диапазоне температур постоянна и соответствует, как и показывает теория, трем степеням свободы ($i = 3$) (за исключением температур, близких к абсолютному нулю). При температурах $T < 100K$ водород ведет себя как одноатомный газ с $i = 3$. Затем число степеней свободы как бы непрерывно растет и достигает значения $i= 5$ при $T = 400K$. Это несоответствие теории и эксперимента было понято только с появлением квантовой теории теплоемкости, основанной на представлении о дискретности вращательных и колебательных уровней молекул. При низких температурах наблюдается только поступательное движение молекул. С ростом температуры все большее число молекул вовлекается во вращательное движение. Если средняя тепловая энергия kT

заметно превышает энергию первого вращательного уровня, в молекуле возбуждено уже много вращательных уровней. В этом случае дискретность уровней становится несущественной и теплоемкость равна своему классическому значению.

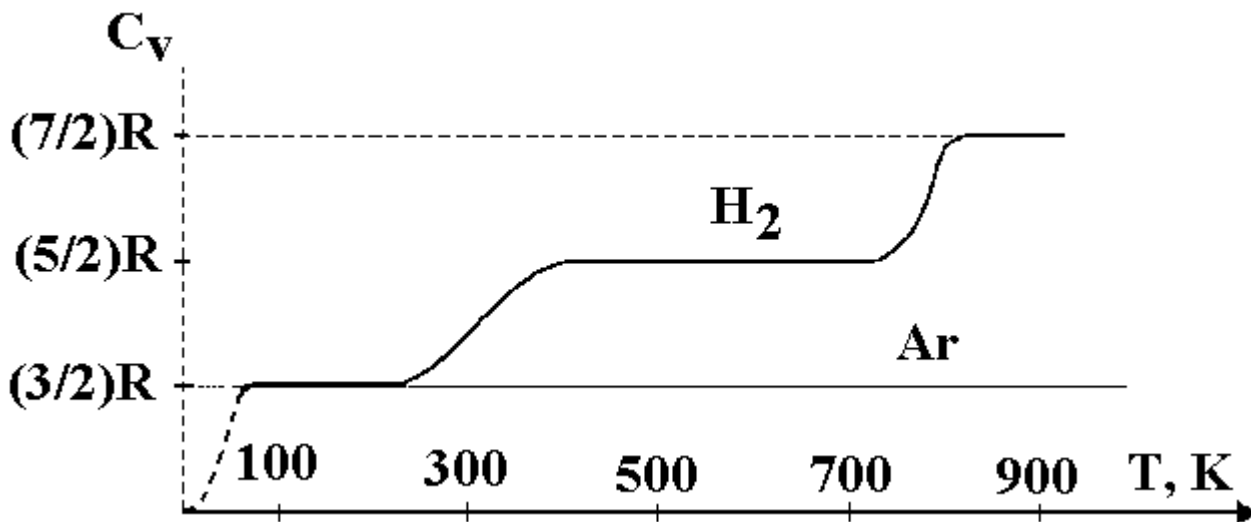


Рис.2.

Аналогичная ситуация имеет место и с возбуждением колебательных степеней свободы. Равнораспределение действительно только тогда, когда тепловая энергия $k_B T$ намного больше, чем интервал, потому что в противном случае средние значения энергии и теплоёмкости, приходящиеся на определённые степени свободы меньше чем величины, полученные с использованием теоремы о равнораспределении. Говорят, что степень свободы выморожена, если тепловая энергия намного меньше, чем интервал между соседними квантовыми уровнями энергии. Например, теплоёмкость твёрдого тела уменьшается при низких температурах, поскольку различные типы движения становятся вымороженными, вместо того, чтобы остаться постоянными, как следует из теоремы о равнораспределении энергии по степеням свободы.

Внутренняя энергия идеального газа, содержащего N молекул, определяется выражением:

$$U = N \frac{i}{2} kT = \frac{m}{M} N_A kT \frac{i}{2} = \frac{m}{M} \frac{i}{2} RT, \quad (1.4)$$

где $i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} + 2 \cdot i_{\text{кол}}$ количество степеней свободы молекулы, k – постоянная Больцмана, N_A – число Авогадро, M – молярная масса, m – масса вещества, T – температура, R – универсальная газовая постоянная.

Ниже будет показано, что

$$\gamma = \frac{i+2}{i}. \quad (1.5)$$

Тогда выражение для **внутренней энергии идеального газа** принимает вид:

$$U = \frac{m}{M} \frac{RT}{\gamma-1} = \frac{pV}{\gamma-1}. \quad (1.6)$$

Закон сохранения энергии для тепловых процессов может быть записан в следующей очевидной форме:

$$\delta Q = dU + \delta A. \quad (1.7)$$

Закон сохранения энергии в виде (1.7) называется **первым началом термодинамики**. Так же как и в механике, закон сохранения энергии не может предсказать направление развития процесса. Также как и работа, теплота не является функцией состояния системы.

В теоретических методах термодинамики широко используются модельные представления. Это так называемые квазистатические или квазиравновесные процессы, т.е. идеализированные процессы, состоящие из непрерывно следующих друг за другом состояний равновесия. Состояние называется **равновесным**, в котором каждый макроскопический параметр имеет одно и то же значение во всех точках системы и остается неизменным сколь угодно долго, если не меняются внешние условия.

В термодинамике наиболее часто встречаются следующие квазистатические процессы: **изобарный** процесс – это процесс, происходящий при постоянном давлении ($P = \text{const}$); **изохорный** процесс – процесс, осуществляемый при постоянном объеме ($V = \text{const}$); **изотермический** процесс – это процесс, осуществляемый при постоянной температуре ($T = \text{const}$); **адиабатный** процесс – это процесс, при котором отсутствует теплообмен с окружающей средой.

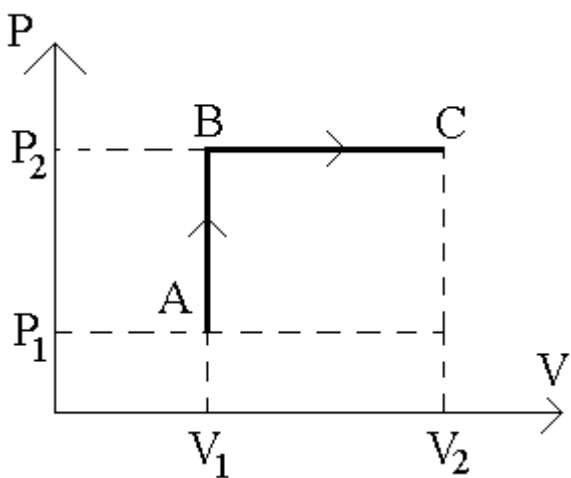
Выражения первого начала термодинамики для каждого из перечисленных процессов приведены в таблице.

Таблица. Запись первого начала термодинамики для различных процессов.

Название процесса	ΔQ	A	ΔU
$P=\text{const}$ Изобарический	$\Delta Q = A + \Delta U$	$A = p(V_2 - V_1)$	$\Delta U = \frac{p(V_2 - V_1)}{\gamma - 1}$
$T=\text{const}$ Изотермический	$\Delta Q = A$	$A = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1}$	0
$V=\text{const}$ Изохорический	$\Delta Q = \Delta U$	0	$\Delta U = \frac{(p_2 - p_1)V}{\gamma - 1}$
$\Delta Q=0$ Адиабатический	$A = -\Delta U$		$\Delta U = \frac{m}{M} \frac{R(T_2 - T_1)}{(\gamma - 1)}$

Задача. 1.1. Молекулы азота занимают объем $V_1 = 2 \text{ м}^3$ и находится под давлением $p_1 = 1 \text{ атм}$. Газ нагревают, причем нагрев ведут сначала при постоянном объеме до давления $p_2 = 5 \text{ атм}$, а затем при постоянном давлении до объема $V_2 = 4 \text{ м}^3$. Масса азота 3 кг. Газ идеальный. Определить изменение внутренней энергии

газа, совершенную им работу, количество тепла, переданное газу.



Решение. Задачи такого типа решать проще, если все переходы газа из одного состояния в другое представлены графически. На рисунке оба процесса перехода изображены в системе координат PV . Прямая AB – изохора, идет нагревание

газа от T_1 до T_2 с соответствующим увеличением давления от p_1 до p_2 при постоянном объеме V_1 . В этом процессе происходит увеличение внутренней

энергии газа целиком за счет тепла (см. таблицу). Прямая ВС – изобара. Ей соответствует повышение температуры, а, следовательно, и изменение внутренней энергии. Кроме того, газ, расширяясь, совершает работу.

Полное изменение энергии складывается из изменения энергии ΔU_1 на участке АВ и изменения энергии ΔU_2 на участке ВС

$$\Delta U_1 = \frac{(p_2 - p_1)V_1}{\gamma - 1}, \quad \Delta U_2 = \frac{p_2(V_2 - V_1)}{\gamma - 1}.$$

Общее изменение внутренней энергии есть сумма $\Delta U_1 + \Delta U_2$:

$$\Delta U = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1}.$$

Работа, совершаемая газом, графически определяется площадью под кривой ABC в системе координат PV , и складывается из работ на участках АВ и ВС. В нашем случае, работа на участке АВ не производится, следовательно, вся работа над газом будет определяться работой на участке изобарического процесса ВС

$$A = p_2(V_2 - V_1).$$

Количество поглощенного тепла определяется по первому началу термодинамики

$$\Delta Q = A + \Delta U.$$

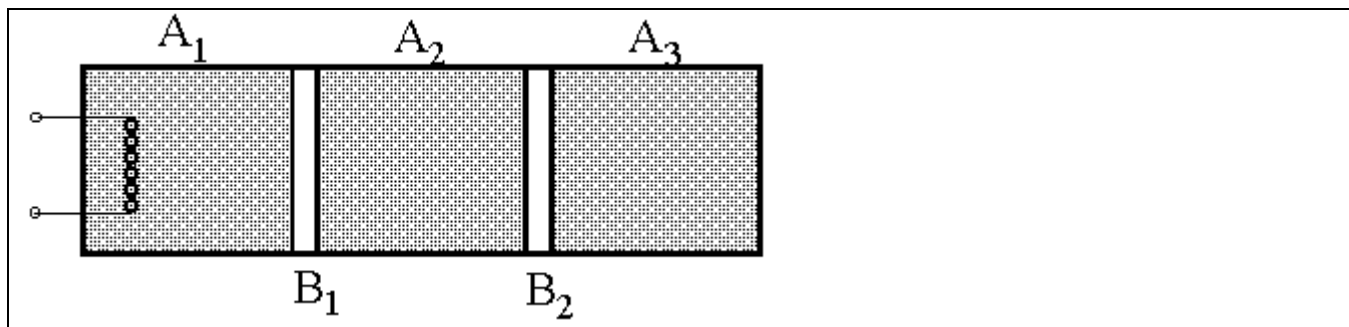
Подставив числовые данные в формулы, определим соответственно

$$A = 1,01 \cdot 10^6 \text{ Дж}; \quad \Delta U = 5 \cdot 10^6 \text{ Дж}; \quad \Delta Q = 6,01 \cdot 10^6 \text{ Дж}.$$

Задачи для самостоятельного решения:

Задача 1.2. Цилиндр с теплоизолированными (адиабатными) секциями разделен на три отделения A_1, A_2, A_3 (см. рисунок) теплоизолирующим поршнем B_1 и теплоизолирующим поршнем B_2 . Поршни могут скользить вдоль цилиндра без трения. В каждой из частей цилиндра содержится 0,1 моль идеального двухатомного газа. Вначале давление газа во всех частях $p_0 = 10^5$ Па и температура $T = 300\text{K}$. Затем газ в отделении A_1 медленно нагревают до тех пор пока температура в отделении A_3 не станет $T_3 = 340\text{K}$. Найти объем в конечном состоянии и изменение внутренней энергии газов для каждого отделения, а также полную энергию, которая была сообщена газу в отделении A_1 при нагревании.

Ответ: $V_1=3,837 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$, $V_2=V_3=3,837 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$; $\Delta U_1=862,2 \text{ Дж}$, $\Delta U_2=\Delta U_3=83,1 \text{ Дж}$.



Задача 1.3. Два моля идеального газа при давлении p_1 и температуре T изотермически сжимают до давления p_2 . Определите работу, совершаемую над газом, в процессе его сжатия.

Ответ: $A = \frac{m}{M} RT \ln \frac{p_1}{p_2}$.

§ 1.2. Теплоемкость.

Теплоемкостью тела C называется отношение бесконечно малого количества тепла δQ , полученного телом, к соответствующему приращению dT его температуры.

$$C = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (1.8)$$

Когда масса тела равна единице, теплоемкость называют удельной и обозначают прописной буквой c . Молярная теплоемкость – теплоемкость моля вещества. Обычно эту величину обозначают заглавной буквой C .

Теплоемкость зависит от условий, в которых телу сообщается теплота и изменяется его температура. Особое значение имеют теплоемкости при постоянном объеме и постоянном давлении, обозначаемые символами C_V и C_P . Если объем остается постоянным, то $dV=0$, работа не совершается, и, следовательно, для идеального газа

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V. \quad (1.9)$$

Если же постоянно давление, то

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = \left(\frac{d(U + pV)}{dT} \right)_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p, \quad (1.10)$$

где $H=pV+U$ функция состояния, называемая *энтальпией*.

Изобарный, изохорный, изотермический и адиабатный процессы являются частными случаями политропного процесса, т.е. процесса, в котором теплоемкость является постоянной величиной. Уравнение политропы в переменных p, V имеет вид:

$$pV^n = const, \quad (1.11)$$

где n – показатель политропы, равный $n = \frac{C - C_p}{C - C_v}$. Для изохорического процесса

уравнение политропического процесса в переменных p, T имеет вид: $p^{\frac{1}{n}-1} T = const$.

А так как теплоемкость $C=C_v$ в этом случае, $\frac{1}{n} = 0$. Уравнение политропы для изохорического процесса принимает вид: $p/T = const$.

Задача. 1.4. Установите соотношения между молярными теплоемкостями C_p и C_v для идеального газа.

Решение. Пусть один моль идеального газа находится в цилиндре с поршнем. Закрепив поршень, повысим температуру газа на dT . Поскольку объем газа остается постоянным, то количество тепла, необходимое для такого нагревания, равно $(\delta Q)_v = C_v dT$. Так как при этом не производится работа, то это тепло равно приращению внутренней энергии газа $C_v dT = dU$. Проведем теперь с тем же газом другой опыт. Пусть начальное состояние будет тем же самым, что и в предыдущем опыте, но поршень не закреплен, а может свободно перемещаться под постоянным внешним давлением p . По определению теплоемкости C_p для повышения температуры газа на величину dT требуется тепло $(\delta Q)_p = C_p dT$. При этом газом будет совершена работа $\delta A = p dV$. Так как давление постоянно, то для моля идеального газа из уравнения Менделеева – Клапейрона:

$$pV = \frac{m}{M}RT \quad (1.12)$$

следует, что $\delta A = d(pV) = pdV = RdT$. А так как внутренняя энергия газа зависит только от температуры, то она изменится на столько же, на сколько и в предыдущем опыте. Таким образом: $C_p dT = dU + pdV$. Подставив вместо $dU = RdT$, получаем

$$C_p dT = (dU + PdV)_p = C_v dT + RdT.$$

Сократив правую и левую часть уравнения на конечную величину dT , получим уравнение Роберта Майера

$$C_p - C_v = R. \quad (1.13)$$

Для одного моля газа с i степенями свободы внутренняя энергия из (1.4) $U = iRT/2$, тогда $C_v = iR/2$. Так как $C_p = R + C_v$, то можно найти отношение C_p/C_v , приведенное ранее в (1.5).

Задача 1.5. Найти уравнение адиабатического процесса для идеального газа, выразив его через p и V .

Решение. При адиабатическом процессе теплота системе не сообщается и не выводится. $\Delta Q = 0$. Тогда изменение внутренней энергии равно работе совершаемой над газом.

$$\Delta U = -A.$$

Продифференцируем правую и левую часть равенства.

$$C_v dT = -pdV.$$

С другой стороны, продифференцировав уравнение для одного моля идеального газа, получаем, что:

$$pdV + VdP = RdT.$$

Выразим dT из последнего выражения, подставим R из (1.13), имеем:

$$C_v pdV + C_v Vdp = -(C_p - C_v)pdV.$$

После раскрытия скобок получаем:

$$C_p p dV + C_v V dp = 0.$$

Разделим правую и левую часть на $C_v V p$, и введя обозначение $C_p/C_v = \gamma$.

Получаем дифференциальное уравнение с разделяющимися переменными.

$$\gamma \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0.$$

Решив его, получаем уравнение Пуассона для адиабатических процессов

$$pV^\gamma = const. \quad (1.14)$$

Уравнение Пуассона является частным случаем политропического процесса, где $n = \gamma$.

Задача.1.6. Молярная теплоемкость идеального газа при некотором процессе изменяется по закону $C = \alpha/T$, где α - постоянная величина. Найти уравнение, связывающие параметры p и V в этом процессе.

Решение. Используем определение молярной теплоемкости для произвольного

процесса: $C = \frac{\delta Q}{dT} = C_v + p \frac{dV}{dT}$. С другой стороны, по условию задачи $C = \frac{\alpha}{T}$. И

получаем:

$$\frac{\alpha}{T} = C_v + p \frac{dV}{dT}.$$

В уравнении, описывающем процесс, меняются две величины: давление и объем.

Выразив давление для одного моля идеального газа через объем и температуру из

уравнения Менделеева-Клапейрона ($p = \frac{RT}{V}$) и подставив в предыдущие

уравнение эти величины, получим дифференциальное уравнение

$$\frac{\alpha}{T} = C_v + \frac{RTdV}{V} \frac{1}{dT}.$$

Разделим обе части выражения на RT и умножим на dT . Перенесем слагаемые, содержащие температуру в левую часть, а слагаемые, содержащие объем в правую, и получаем дифференциальное уравнение с разделяющимися переменными:

$$\frac{\alpha dT}{RT^2} - \frac{C_V dT}{RT} = \frac{dV}{V}.$$

Интегрируя правую часть по объему, левую по температуре, получаем:

$$\ln A - \frac{\alpha}{RT} - \frac{C_V}{R} \ln T = \ln V, \text{ где } A - \text{const};$$

$$\ln A = \ln V + \frac{C_V}{R} \ln T + \frac{\alpha}{RT}.$$

Потенцируем правую и левую часть этого выражения:

$$\exp(\ln A) = \exp\left(\ln V + \frac{\alpha}{RT} + \frac{C_V}{R} \ln T\right) = \exp(\ln V) \exp\left(\frac{C_V}{R} \ln T\right) \exp\left(\frac{\alpha}{RT}\right) \text{ и получаем:}$$

$$A = VT^{C_V/R} \exp\left(\frac{\alpha}{RT}\right).$$

Принимая во внимание, что $C_V = \frac{R}{\gamma-1}$,

$$A = VT^{\frac{R}{R(\gamma-1)}} \exp\left(\frac{\alpha}{RT}\right) = VT^{\frac{1}{\gamma-1}} \exp\left(\frac{\alpha}{RT}\right).$$

Из уравнения Менделеева-Клапейрона для одного моля газа следует, что $T = \frac{PV}{R}$,

тогда:

$$A = V \left(\frac{PV}{R}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \exp\left(\frac{\alpha}{RT}\right) = \left(\frac{1}{R}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}} P^{\frac{1}{\gamma-1}} V^{1+\frac{1}{\gamma-1}} \exp\left(\frac{\alpha}{RT}\right), \text{ и}$$

получим уравнение, связывающие параметры P и V в этом процессе:

$$\exp\left(\frac{\alpha}{PV}\right) P^{\frac{1}{\gamma-1}} V^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} = \text{const}.$$

Возводя все выражение в степень $(\gamma-1)$, получим ответ

$$pV^\gamma \exp\left(\frac{\alpha(\gamma-1)}{PV}\right) = \text{const}.$$

Задачи для самостоятельного решения:

Задача. 1.7. Чему равны удельные теплоемкости C_V и C_P идеального двухатомного газа, если плотность этого газа при нормальных условиях равна $1,43 \text{ кг/м}^3$?

Ответ: $C_V=650 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{К)}$, $C_P=906 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{К)}$.

Указание: Если в задаче газ находится при нормальных условиях, то подразумевается, что известны давление $p_0=101325\text{Па}=760$ мм ртутного столба и температура $T=273,15\text{К}$ (0°C).

Задача 1.8. Найти уравнение процесса изменения состояния идеального газа, при котором его молярная теплоемкость меняется с температурой по закону $C=\alpha T$.

Ответ: $AT^{\frac{1}{1-\gamma}}V = \exp\left(\frac{\alpha T}{R}\right)$

Задача 1.9. Один моль некоторого идеального газа изобарически нагрели на $\Delta T=72\text{К}$, сообщив ему количество тепла $Q=1,6$ кДж. Найти приращение его внутренней энергии и величину $\gamma=C_p/C_v$.

Ответ: $\Delta U=Q-R\Delta T=1$ кДж; $\gamma=Q/(Q-R\Delta T)=1,6$.

Задача 1.10. Вычислить γ для газовой смеси, состоящей из $\nu_1=2$ моля кислорода и $\nu_2=3$ моля углекислого газа. Газы считать идеальными.

Ответ: $\gamma=[\nu_1\gamma_1(\gamma_2-1)+\nu_2\gamma_2(\gamma_1-1)]/[\nu_1(\gamma_2-1)+\nu_2(\gamma_1-1)]=1,33$

§1.3. Газ Ван-дер-Ваальса.

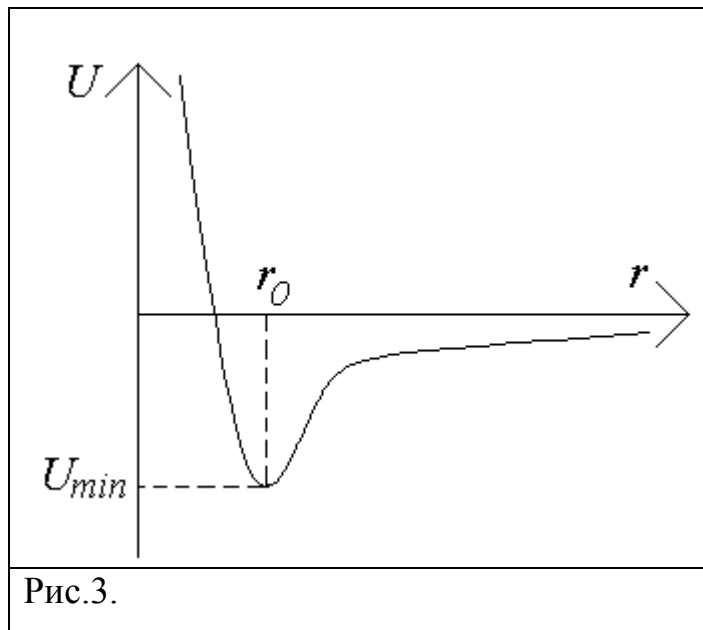
Перейдем к изучению реальных газов. Отступление от законов идеального газа в них связано с тем, что между молекулами газа действуют силы, которые в теории идеальных газов во внимание не принимаются. Если химическое соединение не образуется, то силы взаимодействия между молекулами и атомами называются молекулярными силами. Полное понимание природы молекулярных и химических сил возможно только в рамках квантовой механики. На далеких расстояниях молекулярные силы являются силами притяжения. Эти силы притяжения называют также силами Ван-дер-Ваальса по имени голландского ученого заложившего основы молекулярной теории реальных газов. Сила межмолекулярного притяжения, имеет три составляющие. Они обладают несколько отличной физической природой, отличаются по величине, но их

потенциал зависит от расстояния между молекулами одинаково – как $1/r^6$. **Ориентационное** наиболее сильное **взаимодействие** (или **сила Кизома**) возникает между полярными молекулами, которые сами по себе имеют электрический дипольный момент. **Индукционное взаимодействие** (или **сила Дебая**) возникает между полярной и неполярной молекулами. **Дисперсионное** самое слабое **взаимодействие** (или **сила Лондона**) является наиболее распространенным, т.к. в нем участвуют и неполярные молекулы, и имеет квантово-механическую природу. Модельные представления о дисперсионном взаимодействии основаны на флуктуациях распределения электронной плотности, благодаря которым даже у неполярных молекул возникают ненулевые мгновенные дипольные (или высшие мультипольные) моменты. Эти моменты дополнительно поляризуют распределения электронной плотности соседних молекул. Ненулевое теперь уже поле второй молекулы поляризует первую. Потенциал в этой своеобразной системы с "положительной обратной связью" рассчитывается аналогично индукционному взаимодействию. Зависимость потенциала диполь-дипольного, поляризационного и дисперсионного взаимодействий от расстояния может быть представлена в виде ряда по степеням обратного расстояния, причем определяющий вклад обусловлен шестой степенью.

Силы Ван-дер-Ваальса начинают проявляться на расстояниях двух-трех диаметров молекулы. В результате между молекулами возникнут силы притяжения. Однако, когда молекулы подойдут «вплотную» друг к другу, между соприкасающимися электронными оболочками возникнут огромные силы отталкивания квантово-механической природы (кулоновское отталкивание). На рис.3 изображена примерная зависимость потенциальной энергии взаимодействия молекул от расстояния между их центрами r . Кривая потенциальной энергии $U=U(r)$ имеет минимум U_{min} в положении равновесия при $r=r_0$. Силы взаимодействия между молекулами больше нуля при $r < r_0$ (действуют силы отталкивания), при $r > r_0$ действуют силы притяжения. Структура любой

совокупности молекул и агрегатное состояние вещества будут существенно зависеть от соотношения величин kT и $|U_{min}|$.

А) В предельном случае низких температур, когда $kT \ll |U_{min}|$, молекулы или иные частицы расположены в определенном порядке, образуя т.н.



кристаллическую решетку. Вещество будет находиться в кристаллическом состоянии. Тепловые движения будут проявляться в виде колебаний частиц в узлах кристаллической решетки.

Б) В пределе высоких температур, когда $kT > |U_{min}|$, интенсивное тепловое движение будет

препятствовать сближению молекул. Вещество при этом будет находиться в газообразном состоянии. При более высоких температурах может происходить так называемая ударная ионизация молекул или образовываться новые частицы (молекулы из атомов и т.п.).

В) При промежуточных температурах, когда $kT \approx |U_{min}|$, благодаря тепловому движению молекулы будут непрерывно перемещаться в пространстве, обмениваясь местами, но, не отходя от соседей на расстояния, заметно превышающие величину r_0 . Вещество будет находиться в жидком агрегатном состоянии.

Уравнения состояния реальных газов должно учитывать конечное значение собственного объема молекул и взаимное притяжение их друг к другу. Ван-дер-Ваальс предложил в уравнения состояния для одного моля реального газа включить не объем сосуда, а объем не занятый молекулами, т.е. величину $(V_m - b)$, где V_m – молярный объем. Постоянная b определяет ту часть объема, которая недоступна для движения молекул вследствие их конечного размера. Для нахождения величины b предположим, что в сосуде имеются лишь две молекулы,

центры которых не могут сблизиться на расстояние, меньше σ . Таким образом, для центра каждой молекулы недоступным оказывается объем шара радиусом σ , равный $\frac{4}{3}\pi\sigma^3$, а в расчете на одну молекулу – объем, вдвое меньший. Исходя из этого примерного расчета, недоступный объем для N_A молекул

$$b = \frac{2}{3}N_A\pi\sigma^3. \quad (1.15)$$

Окружим каждую молекулы сферой молекулярного действия. Если эта сфера находится внутри газа, то силы, действующие на рассматриваемую молекулу со стороны окружающих молекул, в среднем уравниваются. Но этого не произойдет, если молекула находится вблизи газа со стенкой. Появляется избыток молекул, тянущих рассматриваемую молекулу внутрь газа, над молекулами, тянущими ее наружу. Таким образом, вблизи стенки возникает пристеночный слой газа, толщина которого равна радиусу сферы молекулярного действия. Вследствие притяжения ударяющих о стенку молекул всеми остальными молекулами газа давление, оказываемое газом на стенку, уменьшается на величину p_i . p_i называется внутренним или молекулярным давлением. Поскольку силы взаимодействия молекул очень быстро убывают с расстоянием, то следует учитывать притяжение одного лишь соседнего слоя. Сила этого притяжения (рассчитанная на единицу площади) пропорциональна концентрации молекул в обоих слоях или обратно пропорциональны объему газа

$$p_i \sim \frac{N}{V} \frac{N}{V}. \text{ Введя коэффициенты пропорциональности можно перейти к равенству}$$

для одного моля газа:

$$p_i = \frac{a}{V^2}, \quad (1.16)$$

где a – постоянная, характерная для рассматриваемого газа. Тогда уравнение состояния для моля газа Ван-дер-Ваальса будет иметь вид:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT. \quad (1.17)$$

Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса состоит из двух частей: кинетической энергии поступательного и вращательного движения молекул E_K и потенциальной энергии их взаимодействия E_{II} . Предполагая, что к реальному газу по-прежнему применима теорема о равномерном распределении энергии по степеням свободы, можно для расчета E_K воспользоваться формулой, полученной для одного моля идеального газа:

$$E_K = \frac{iR}{2}T = C_v T. \quad (1.18)$$

Потенциальная энергия взаимодействия молекул определяется следующим образом. При расширении газа силы внутреннего или молекулярного давления

$p_i = \frac{a}{V^2}$ совершают работу, которая равна

$$E_{II} = A = \int p_i dV = \int \frac{a}{V^2} dV = -\frac{a}{V}. \quad (1.19)$$

Окончательно, внутренняя энергия одного моля реального газа равна:

$$U = C_v T - \frac{a}{V}. \quad (1.20)$$

Задача. 1.11. Прохождение газа через пористую перегородку (адиабатическое дросселирование) в теплоизолированной трубе сопровождается расширением и изменением температуры газа (эффект Джоуля-Томсона). Если до расширения газ считать ван-дер-ваальсовским, а после расширения – идеальным, то соответствующее приращение температуры газа

$$T_2 - T_1 = \frac{1}{C_p} \left(\frac{RT_1 b}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1} \right). \quad (1.21)$$

Получите эту формулу, применив первое начало термодинамики к молю газа, проходящему через перегородку. Процесс считать адиабатическим. (Это интегральный эффект Джоуля-Томсона).

Решение:

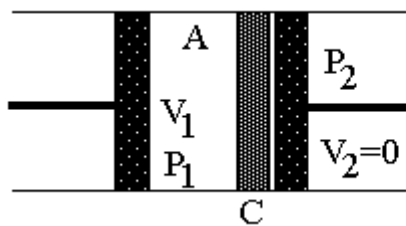


Рис.4а

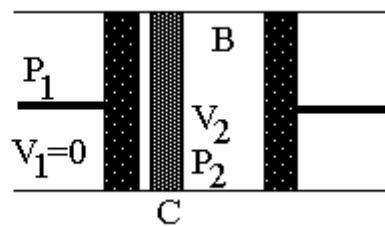


Рис.4б

На рисунке изображена схема расширения газа в адиабатических условиях. На рис.4а – начальное состояние системы, на рис.4б – конечное. В середине цилиндра, помещенного в адиабатическую оболочку, находится перегородка С (узкая щель, пористое тело, дроссель и т.п.), препятствующая быстрому прохождению газа. Из части 1 поршнем через перегородку продавливаются газ, в результате чего объем газа меняется от V_1 до нуля. При этом в части 2 перемещается поршень, и объем газа при постоянном давлении изменяется от нуля до V_2 . Так как величины давления p_1 и p_2 постоянны, то в части 1 газ совершает работу $A_1 = -p_1 V_1$, а в части 2 $A_2 = p_2 V_2$. Будем считать, что внутренняя энергия системы изменилась на величину $U_2 - U_1$.

Запишем для этого процесса первое начало термодинамики

$$Q = U_2 - U_1 + p_2 V_2 - p_1 V_1.$$

Так как процесс адиабатический ($Q = 0$), то имеем

$$U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2.$$

Для одного моля реального газа $U_1 = C_v T_1 - \frac{a}{V_1}$; $p_1 V_1 = \frac{RT_1 V_1}{V_1 - b} - \frac{a}{V_1}$.

Для одного моля идеального газа $U_2 = C_v T_2$; $p_2 V_2 = RT_2$.

$$C_v T_1 - \frac{a}{V_1} + \frac{RT_1 V_1}{V_1 - b} - \frac{a}{V_1} = C_v T_2 + RT_2.$$

Преобразуем выражение следующим образом:

$$\frac{RT_1 V_1}{V_1 - b} = \frac{RT_1 (V_1 - b + b)}{V_1 - b} = RT_1 + \frac{RT_1 b}{V_1 - b},$$

$$C_v T_1 + RT_1 + \frac{RT_1 b}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1} = C_v T_2 + RT_2.$$

Отсюда следует, что:

$$T_2 - T_1 = \frac{1}{(C_V + R)} \left(\frac{RT_1 b}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1} \right).$$

Из этого условия ясно, что расширение реального газа без теплообмена должно сопровождаться изменением его температуры.

Температура реальных газов в таком процессе может как понижаться: $\Delta T < 0$ (положительный эффект Джоуля-Томсона), так и повышаться: $\Delta T > 0$ (отрицательный эффект Джоуля-Томсона). Температура, при которой происходит изменение знака эффекта Джоуля-Томсона, называется температурой инверсии:

$$T_i = \frac{2a}{Rb}. \quad (1.22)$$

Газ, имеющий температуру выше температуры инверсии, нагревается, ниже – охлаждается. Температура инверсии зависит от давления и свойств газа, поэтому при одной и той же температуре некоторые газы могут нагреваться, а другие охлаждаться. Например, при комнатной температуре и невысоком давлении воздух при адиабатическом дросселировании в процессе Джоуля-Томсона охлаждается, для достижения такого же эффекта водород следует охладить до 200К, а гелий до 40К.

Задачи для самостоятельного решения.

Задача 1.12. Найти связь между параметрами критического состояния вещества и постоянными Ван-дер-Ваальса.

Ответ: $V_{кр} = 3b; P_{кр} = \frac{a}{27b^2}; T_{кр} = \frac{8a}{27Rb}.$

Задача 1.13. Атмосфера Венеры почти целиком состоит из углекислого газа CO_2 . На поверхности планеты плотность газа $\rho = 0,07 \text{ г/см}^3$, его температура $T = 750\text{К}$. Найти давление газа. Газ считать ван-дер-ваальсовским с критическими

параметрами $P_{кр}=73$ атм, $V_{кр}=94$ см³/моль. Провести сравнение с давлением идеального газа при тех же условиях.

Ответ: давление реального газа 90 атм, давление идеального газа 100 атм.

Задача 1.14. Один моль ван-дер-ваальсовского газа в объеме V_1 и при температуре T_1 , переведен в состояние с объемом V_2 и температурой T_2 . Найти соответствующее приращение энтропии газа, считая его молярную теплоемкость C_V известной.

Ответ:
$$\Delta S = C_V \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + R \ln\left(\frac{V_2 - b}{V_1 - b}\right)$$

Задача 1.15. Найти работу, совершаемую одним молем ван-дер-ваальсовского газа при изотермическом расширении его от объема V_1 до V_2 при температуре T .

Ответ:
$$A = RT \ln\left(\frac{V_2 - b}{V_1 - b}\right) + \frac{a}{V_2} - \frac{a}{V_1}$$

Раздел 2. Второе начало термодинамики.

Первое начало термодинамики не дает никаких указаний относительно направления, в котором могут происходить процессы в природе. Пусть изолированная система состоит из двух тел, взаимодействующих между собой. В каком направлении будет переходить тепло от одного тела к другому – на этот вопрос первое начало термодинамики ответить не может. Второе начало термодинамики позволяет судить о направлении процессов, которые могут происходить в действительности. Основоположником второго начала термодинамики считается французский инженер и физик Сади Карно. В своём сочинении «О движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу», вышедшем в 1834 г. (значительно ранее открытия первого начала Р. Майером, Джоулем и Гельмгольцем), он исследовал превращения теплоты в работу.

§2.1. Тепловые машины.

Тепловые машины или тепловые двигатели предназначены для получения полезной работы за счет теплоты, выделяемой при сгорании топлива (химических реакций), ядерных превращений или по другим причинам (например, вследствие нагрева солнечными лучами). Все тепловые машины можно разделить на два типа. Машины первого типа выполняют полезную работу за счет последовательности круговых циклов. К таким машинам относятся: паровые машины, паровые и газовые турбины, компрессоры, двигатели внутреннего сгорания и т.д.. В итоге каждого цикла машина возвращается в первоначальное состояние. Машины второго типа совершают некруговые процессы, производя при этом полезную работу. В подобных устройствах машина – некоторая система, находящаяся первоначально в неравновесном состоянии, приходит в состояние равновесия. Переход в равновесное состояние сопровождается совершением полезной работы. К таким машинам относятся все устройства однократного действия. Чаще всего в таких устройствах полезная работа производится за счет химических реакций, протекающих в системе (например: гальванические элементы, ракеты). Для работы тепловой машины первого типа обязательно необходимы следующие составляющие: нагреватель, холодильник и рабочее тело. При этом, если необходимость в наличии нагревателя и рабочего тела обычно не вызывает сомнений, то холодильник как составная часть тепловой машины в её конструкции зачастую отсутствует. В качестве холодильника выступает окружающая среда. Принцип действия тепловых машин заключается в следующем. Нагреватель передает рабочему телу теплоту, вызывая повышение его температуры Q_1 . Рабочее тело (газ) совершает работу над каким-либо механическим устройством, например, приводит во вращение турбину, и далее отдает холодильнику теплоту Q_2 , возвращаясь в исходное состояние.

В соответствии с первым началом термодинамики, при осуществлении кругового процесса, из-за возвращения рабочего тела в исходное состояние, его внутренняя энергия за цикл не изменяется. Поэтому совершенная рабочим телом механическая работа равна разности подведенной и отведенной теплоты:

$$A = Q_1 - Q_2. \quad (2.1)$$

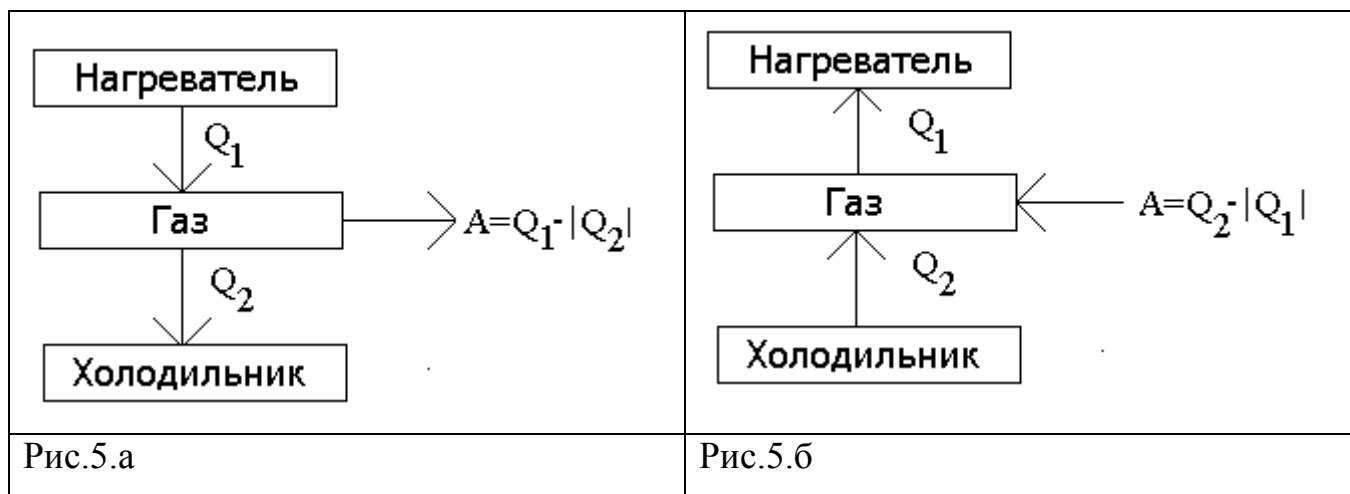
Таким образом, тепловая машина совершила круговой процесс, в результате которого нагреватель отдал тепло Q_1 , холодильник получил тепло Q_2 , тепло $Q = Q_2 - Q_1$ пошло на производство работы $A_1 - A_2$.

Отношение

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \quad (2.2)$$

называется *коэффициентом полезного действия тепловой машины*.

Рассмотрим схематически цикл, по которому осуществляется работа тепловой машины первого типа. Схематически тепловая машина изображена на рис.5.а. В цилиндре машины помещается вещество, называемое рабочим телом. Для определенности будем считать, что рабочим телом является газ. Круговой процесс, происходящей в направлении часовой стрелки, представляет собой схему работы любой тепловой машины, трансформирующей тепло в работу.



Если мы теперь рассмотрим цикл, который происходит в обратном направлении против часовой стрелки, то переменятся на обратные и знаки количества тепла и работы. Мы получим схему работы холодильной машины, над которой совершается работа (см. Рис.5.б), но при этом тепло от менее нагретого тела переходит к более нагретому телу.

Из различных круговых процессов особое значение в термодинамике имеет цикл Карно. Это квазистатический процесс, в котором систему можно приводить в тепловой контакт без теплового обмена с внешней средой (адиабатически) с

двумя тепловыми резервуарами, имеющими постоянные температуры T_1 и T_2 . Тепловой резервуар с более высокой температурой T_1 называется нагревателем, а с более низкой температурой T_2 – холодильником. Цикл Карно заключается в следующем. Сначала система, имея температуру T_1 , приводится в тепловой контакт с нагревателем. Затем, бесконечно медленно уменьшая внешнее давление, система квазистатически расширяется по изотерме 12 (рис.6.). При этом она заимствует тепло Q_1 от нагревателя и производит работу A_{12} против внешнего давления. После этого систему адиабатически

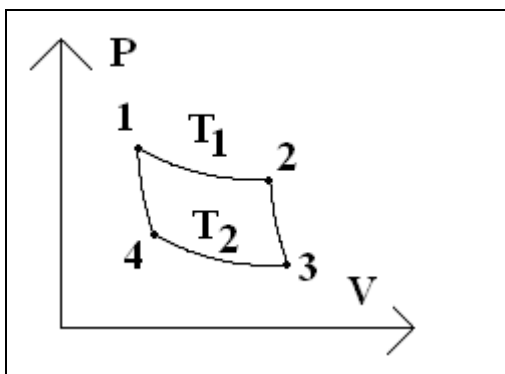


Рис. 6.

изолируют, и она продолжает квазистатически расширяться по адиабате 23, пока её температура не достигнет температуры холодильника T_2 . При адиабатическом расширении система также совершает некоторую работу A_{23} против внешнего давления. В состоянии 3 систему приводят в тепловой контакт с холодильником и непрерывном увеличении давления

изотермически сжимают её до некоторого состояния 4. При этом над системой производится работа (сама система совершает отрицательную работу A_{34}), и она отдает холодильнику некоторое количество тепла Q_2 . Состояние 4 выбирается так, чтобы можно было квазистатическим сжатием по адиабате 41 вернуть систему в исходное состояние. Для этого над системой надо совершить работу (т.е. система должна произвести отрицательную работу A_{41}). Таким образом, суммарная работа равна:

$$A = A_{12} + A_{23} + A_{34} + A_{41} = Q_1 - Q_2. \quad (2.3)$$

Сади Карно, изучая работу тепловых машин, сформулировал две теоремы:

1. Коэффициент полезного действия любой обратимой тепловой машины, работающей по циклу Карно, не зависит от природы рабочего тела и устройства машины, а является функцией только температуры нагревателя и холодильника:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (2.4)$$

2. Коэффициент полезного действия любой тепловой машины, работающей по необратимому циклу, меньше коэффициента полезного действия машины с обратимым циклом Карно, при условии равенства температур их нагревателей и холодильников.

§2.2. Формулировки второго начала термодинамики.

Формула (2.2) показывает, что к.п.д. не может быть больше единицы, но сама по себе она не исключает возможности равенства η единице. Это может произойти, если теплота, поступившая от нагревателя в машину, полностью превращается в работу. Принципом Кельвина называется утверждение о том, что: **«Невозможен круговой процесс, единственным результатом которого было бы производство работы за счет охлаждения теплового резервуара»**. Это одно из выражений второго начала термодинамики. Другая из возможных формулировок второго начала термодинамики принадлежит Клаузиусу: **невозможен циклический процесс, единственным результатом которого была бы передача теплоты от менее нагретого тела к более нагретому**. В такой формулировке справедливость второго начала термодинамики почти очевидна: трудно представить себе ситуацию, когда не произошло никаких изменений, а некоторое количество теплоты как бы само собой перешло от тела с меньшей температурой, которое охладилось, к телу с большей температурой, которое еще больше нагрелось. Предположим, что такой процесс возможен. Взяв простейшую тепловую машину, произведем круговой процесс, в результате которого машина, получив от нагревателя тепло Q_1 , передаст холодильнику тепло Q_2 и, при этом совершит положительную работу $A=Q_1-Q_2$. Затем вернем тепло Q_2 от холодильника нагревателю. В результате, реализован круговой процесс, единственным результатом которого является производство работы A за счет охлаждения теплового резервуара. Но такой процесс отрицается принципом

Кельвина, следовательно, мы показали, что формулировки второго начала термодинамики Кельвина и Клаузиуса эквивалентны.

Формулировка Клаузиуса не утверждает, что передача тепла от тела менее нагретого к телу более нагретому невозможна вообще. Она невозможна при условии, что во всех остальных телах никаких изменений не происходит. В этом смысл слова «самопроизвольно», употребленного при формулировке второго начала термодинамики. Если же допустить другие процессы, то передача тепла от тела менее нагретого к телу более нагретому становится возможной. Такие процессы называются компенсирующими процессами или, компенсациями. Так, в холодильных машинах тепло, полученное от менее нагретого тела, передается более нагретому телу. Это не противоречит формулировке Клаузиуса, так как такой переход сопровождается работой электрического мотора.

Задача 2.1. Доказать, что коэффициент полезного действия тепловой машины,

работающей по циклу Карно равен $\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$.

Решение. Цикл Карно состоит из двух изотерм 1-2 и 3-4, которым соответствуют температуры T_1 и T_2 и двух адиабат 2-3, 4-1 (рис.1.2.). В этом цикле рабочим веществом является идеальный газ. Передача количества теплоты от нагревателя рабочему веществу происходит при температуре T_1 , а от рабочего вещества к холодильнику – при температуре T_2 .

Определим к.п.д. цикла Карно.

При температуре T_1 нагреватель передает тепло рабочему телу (см. таблицу)

$$Q_1 = \frac{m}{M} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

При температуре T_2 в процессе 3-4 тепло передается холодильнику

$$Q_2 = \frac{m}{M} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

Отсюда к.п.д. цикла Карно равен:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}}$$

Логарифм отношения объемов определим из уравнений адиабатических процессов.

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}$$

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}$$

Поделим выражения друг на друга, получим, что

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{V_4}{V_3}.$$

Следовательно, логарифмы отношений объемов V_2/V_1 и V_3/V_4 равны и к.п.д. цикла Карно определяется только температурами холодильника и нагревателя и не зависит от рабочего вещества и конструкции машины, совершающей цикл.

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Задачи для самостоятельного решения:

Задача. 2.2. Идеальный газ ($\nu=1$ кмоль) совершает циклический процесс, изображенный двумя изохорами и двумя изобарами. При этом объем газа изменяется от $V_1=25$ м³ до $V_2=50$ м³, а давления изменяется от $p_1=100$ кПа до $p_2=200$ кПа. Во сколько раз работа, совершаемая при таком цикле, меньше работы, совершаемой в цикле Карно, изотермы которого соответствуют наибольшей и наименьшей температурам рассматриваемого цикла, если при изотермическом расширении объем увеличился в два раза?

Ответ: $\frac{A_K}{A} = \frac{(p_1 V_1 - p_2 V_2) \ln 2}{(V_2 - V_1)(p_1 - p_2)} = 2,1$

Задача. 2.3. Один киломоль идеального двухатомного газа находился под давлением $p_1=100$ кПа при температуре $T_1=300$ К. После нагревания в изохорном

процессе давление газа стало равным $p_2=200\text{кПа}$. После этого газ изотермически расширялся до давления P_1 , а затем был изобарически сжат до начального объема V_1 . Определите температуру изотермического процесса и КПД цикла.

Ответ: $T_2=600\text{К}$, $\eta=0,1$.

Задача. 2.4. Определите температуру T в камере холодильника, если количество сообщенной теплоты в $\varepsilon=5$ раз превышает энергию, затраченную на работу. Холодильник работает по циклу Карно. Температура воздуха в комнате $T_0=293\text{К}$.

Ответ: $T = \frac{\varepsilon}{\varepsilon + 1} T_0$

Задача. 2.5. Цикл Карно осуществляется в интервале температур $T_1=600\text{К}$ и $T_2=200\text{К}$. Давление в конце изотермического расширения и в начале адиабатического сжатия одинаково. Рабочим телом является воздух. Определите полезную работу, совершаемую воздухом ($m=1\text{ кг}$) за цикл.

Ответ: $A = \frac{m\gamma}{M(\gamma - 1)} R(T_2 - T_1) \ln \frac{T_2}{T_1} = 4.41 \cdot 10^5 \text{ Дж}$.

Задача 2.6. Идеальный газ совершает цикл, состоящий из изотермы, политропы и адиабаты, причем изотермический процесс происходит при максимальной температуре цикла. Найти к.п.д. такого цикла, если температура T в его пределах изменяется в n раз.

Ответ: $\eta=1-(n-1)/(n \cdot \ln n)$

§2.3. Энтропия.

Разделив обе части равенства, выражающего первое начало термодинамики на T , получим:

$$\frac{\delta Q}{T} = C_v \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dV, \quad (2.5)$$

где $\delta Q/T$ – *приведенная теплота*. Подставляя в (2.5) $p/T=R/V$ и учитывая, что $dT/T=d \ln T$, $dV/V= d \ln V$, находим:

$$\frac{\delta Q}{T} = d(C_v \ln T + R \ln V). \quad (2.6)$$

Правая часть равенства представляет собой полный дифференциал. Следовательно, левая часть $\delta Q/T$ также полный дифференциал. Функция состояния, дифференциалом которой является $\delta Q/T$, называется энтропией и обозначается S . Таким образом:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (2.7)$$

Для термодинамической системы, совершающей квазистатический циклический процесс, в котором система получает малое количество теплоты δQ при соответствующих значениях абсолютной температуры T , интеграл от приведенного количества теплоты по всему замкнутому циклу равен нулю (т.н. *равенство Клаузиуса* $\Delta S = \oint \frac{\delta Q}{T} = 0$).

Совместное применение первой и второй теорем Карно позволяет получить следующее неравенство:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (2.8)$$

Знак равенства в этой формуле соответствует случаю описания обратимой тепловой машины, а знак меньше - описанию необратимой тепловой машины.

Формулу (2.8) можно преобразовать к виду:

$$\frac{T_2}{T_1} \leq \frac{Q_2}{Q_1}. \quad (2.9)$$

Тогда,

$$\frac{Q_1}{T_1} \leq \frac{Q_2}{T_2}. \quad (2.10)$$

или

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \leq 0. \quad (2.11)$$

Если полученное выражение записать через количество теплоты, подводимой к рабочему телу от нагревателя и холодильника $Q_2 = -Q_2'$, то оно примет вид:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2'}{T_2} \leq 0. \quad (2.12)$$

Формула (2.12) представляет собой частный случай неравенства Клаузиуса.

Для **необратимых** процессов интеграл от приведенной теплоты $\delta Q/T$ по замкнутому пути всегда отрицателен $\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$, энтропия возрастает (т.н. **неравенство Клаузиуса**). Неравенство Клаузиуса (2.12) позволяет отличать обратимые и необратимые круговые термодинамические процессы. В случае, если термодинамический цикл состоит только из обратимых процессов, неравенство переходит в равенство Клаузиуса. Случай строгого неравенства в формуле (2.12) соответствует описанию необратимых круговых термодинамических процессов, и это выражение применяется в неравновесной термодинамике. Необходимо также заметить, что формула (2.7) дает определение разности энтропий, но не ее абсолютное значение. С помощью этой формулы можно вычислить, чему равно изменение энтропии при переходе из одного состояния в другое, но нельзя сказать, чему равна энтропия в каждом из состояний, т.е. энтропия определена с точностью до произвольной аддитивной постоянной.

Применим формулу (2.7) для вычисления изменения энтропии в изотермическом процессе, где температура газа остается неизменной, а всевозможные изменения термодинамических характеристик обусловлены лишь изменением объема. Для этого случая $dS = R \cdot d \ln V$. И, следовательно, после интегрирования $S_2 - S_1 = R(\ln V_2 - \ln V_1)$. Для дальнейшего преобразования выражения, стоящего в правой части, необходимо принять во внимание связь объема, который занимает газ в равновесном состоянии, с числом пространственных микросостояний частиц газа. Число частиц в моле газа равно постоянной

Авогадро N_A . Равновесное состояние осуществляется наибольшим числом способов реализации этого состояния.

Термодинамическую вероятность Γ или **статистическую сумму** можно определить как число микросостояний, реализующих данное макросостояние. Для изотермического процесса число микросостояний определяется количеством способов размещений частиц в объеме системы. Таким образом, можно записать, что $\Gamma_{01} = \frac{N_1!}{(N_1 - N_A)!N_A!}$ и $\Gamma_{02} = \frac{N_2!}{(N_2 - N_A)!N_A!}$. С

использованием формулы Стирлинга (при больших n выполняется равенство $n! \approx \left(\frac{n}{e}\right)^n$) получаем: $\frac{\Gamma_{02}}{\Gamma_{01}} = \frac{N_2!(N_1 - N_A)!}{N_1!(N_2 - N_A)!} \approx \frac{(N_2/e)^{N_2} ((N_1 - N_A)/e)^{N_2 - N_A}}{(N_1/e)^{N_1} ((N_2 - N_A)/e)^{N_2 - N_A}}$. Исследуя не

слишком сжатый газ, когда N_1 и N_2 много больше, чем N_A , тогда получаем:

$$\frac{\Gamma_{02}}{\Gamma_{01}} \approx \left(\frac{N_2}{N_1}\right)^{N_A} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{N_A}. \text{ Логарифмируя выражение, находим, что } \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{1}{N_A} \ln \frac{\Gamma_{02}}{\Gamma_{01}}.$$

Подставляя это выражение в $S_2 - S_1 = R(\ln V_2 - \ln V_1)$, приводим его к виду $S_2 - S_1 = k(\ln \Gamma_{02} - \ln \Gamma_{01})$. Вид формулы наводит на мысль, что энтропия определяется логарифмом числа микросостояний, посредством которых реализуется рассматриваемое макросостояние:

$$S = k \ln \Gamma \tag{2.8}$$

Это равенство называется формулой Больцмана. Вышеприведенные рассуждения не являются доказательством формулы Больцмана. Формула (2.8) позволяет дать энтропии очень наглядное толкование. Чем сильнее упорядочена система, тем меньше число микросостояний, которым осуществляется макросостояние. *Энтропия – мера упорядоченности системы.* Будучи предоставлена самой себе, система стремится к равновесному состоянию, а поскольку равновесное состояние – наиболее вероятное, т.е. соответствует максимуму термодинамической вероятности, то стремление системы к равновесию тождественно означает возрастание энтропии S к своему максимальному значению при заданных внешних условиях.

Применим неравенство Клаузиуса для описания необратимого кругового термодинамического процесса. Пусть процесс $1 \rightarrow 2$ будет необратимым, а процесс $2 \rightarrow 1$ - обратимым. Тогда неравенство Клаузиуса для этого случая примет вид

$$\int_{\substack{1 \rightarrow 2 \\ \text{необрат}}} \frac{dQ}{T} + \int_{\substack{2 \rightarrow 1 \\ \text{обрат}}} \frac{dQ}{T} \leq 0. \quad (2.13)$$

Так как процесс $2 \rightarrow 1$ является обратимым, для него можно воспользоваться соотношением $S_1 - S_2 = \int_{\substack{2 \rightarrow 1 \\ \text{обрат}}} \frac{dQ}{T}$, подставляя его в (2.13), получаем:

$$S_2 - S_1 > \int_{\substack{1 \rightarrow 2 \\ \text{необрат}}} \frac{dQ}{T}. \quad (2.14)$$

Для обратимых и необратимых процессов можно записать закон возрастания энтропии:

$$S_2 - S_1 \geq \int_{\substack{1 \rightarrow 2 \\ \text{необрат}}} \frac{dQ}{T}, \quad (2.14)$$

в котором знак равенства имеет место в случае, если процесс $1 \rightarrow 2$ является обратимым, а знак больше, если процесс $1 \rightarrow 2$ - необратимый.

Полученные неравенства выражают собой закон возрастания энтропии, который можно сформулировать следующим образом:

В адиабатически изолированной термодинамической системе энтропия не может убывать: она или сохраняется, если в системе происходят только обратимые процессы, или возрастает, если в системе протекает хотя бы один необратимый процесс.

Записанное утверждение является ещё одной формулировкой второго начала термодинамики. Таким образом, изолированная термодинамическая система стремится к максимальному значению энтропии, при котором наступает состояние термодинамического равновесия.

В качестве иллюстрации рассмотрим следующий пример. Пусть один моль идеального газа заключен в цилиндр с твердыми адиабатическими стенками. Цилиндр разделен на две части твердой перегородкой АВ. Сначала газ занимает одну из этих частей с объемом V_1 . Во второй части - вакуум. Затем перегородка убирается. Газ начинает перетекать во вторую часть цилиндра, пока не выровняются давление и температура в обеих частях. Вычислим изменение энтропии газа. В результате описанного процесса внутренняя энергия газа не меняется, так как он заключен в жесткую адиабатическую оболочку. Не меняется и температура газа, поскольку она однозначно определяется его внутренней энергией. Обозначим через V_2 – конечные объемы газа. Чтобы вычислить изменение энтропии газа, надо перевести его из начального состояния в конечное квазистатически. Это можно сделать, приведя газ в тепловой контакт с нагревателем, имеющим температуру T . Бесконечно медленно уменьшая давление на газ, можно его изотермически перевести в конечное состояние с объемом V_2 . При этом газ будет заимствовать тепло от нагревателя и превращать его в эквивалентную работу. Для изотермического процесса: $\delta Q = PdV = RT \frac{dV}{V}$. А

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = RT \frac{dV}{V}. \text{ Отсюда } S_2 - S_1 = R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = R \ln \frac{V_2}{V_1} > 0.$$

Энтропия возросла. Поэтому адиабатическое расширение газа в пустоту – необратимый процесс.

Обратим внимание на довольно распространенную ошибку. Говорят, что если теплота не подводится, т.е. $\delta Q=0$, то и $dS=\delta Q/T=0$. Отсюда заключают, что $S=const$. Ошибка заключается в том, что равенством $dS=\delta Q/T$ можно пользоваться в случае только квазиравновесных процессов. Для неравновесных процессов это равенство не имеет места. Для определения разности энтропий интеграл должен быть взят для произвольного, но обязательно квазистатического процесса, переводящего систему из начального состояния в конечное.

Необходимо отметить, что если система не является изолированной, то в ней возможно уменьшение энтропии. Примером такой системы может служить,

например, обычный холодильник, внутри которого возможно уменьшение энтропии. Но для таких открытых систем это локальное понижение энтропии всегда компенсируется возрастанием энтропии в окружающей среде, которое превосходит её локальное уменьшение.

Задача 2.7. При нагревании двухатомного газа ($\nu=1$ кмоль) его абсолютная температура увеличивается в $x=1,5$ раза. Найти изменение энтропии, если нагревание происходит: а) изохорно; б) изобарно.

Решение. Изменение энтропии можно определить, используя уравнение (3.3). При изохорном процессе, объем не изменяется, работа не совершается.

$$dQ=dU$$

Тогда изменение энтропии в процессе а) можно сосчитать по формуле:

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\nu R dT}{(\gamma-1)T} = \frac{\nu R}{(\gamma-1)} \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{\nu R}{(\gamma-1)} \ln x$$

Постоянную адиабаты γ можно определить из (1.5), зная, что для двухатомного газа количество степеней свободы равно $i=5$, $\gamma=1.4$.

Для изобарического процесса, изменение энтропии можно сосчитать, выразив давление из уравнения Менделеева – Клапейрона $p = \frac{\nu RT}{V}$.

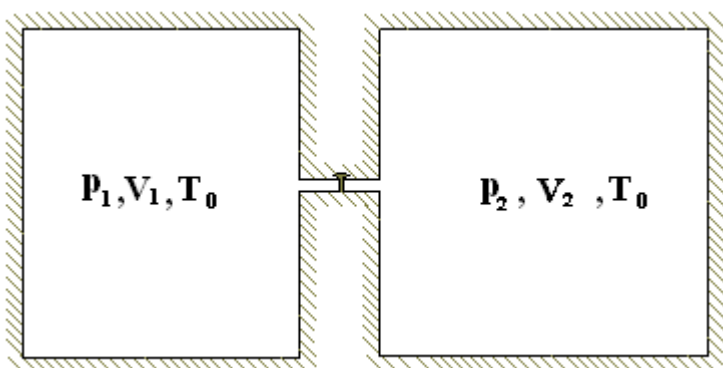
$$\Delta S_2 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\nu R dT}{(\gamma-1)T} + \int_{V_1}^{V_2} \frac{pdV}{T} = \frac{\nu RT}{\gamma-1} \ln x + \int_{V_1}^{V_2} \frac{\nu R dV}{V} = \frac{\nu RT}{\gamma-1} \ln x + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Так как при изобарическом процессе отношение давлений равно отношению температур, то при изобарическом процессе изменение энтропии определяется выражением:

$$\Delta S_2 = \frac{\nu RT}{\gamma-1} \ln x + \nu RT \ln x = \frac{\nu \gamma RT}{1-\gamma} \ln x.$$

Задача 2.8. Два баллона емкостью V_1 и V_2 соединены трубкой с краном, и оба заполнены кислородом. Давление в сосудах соответственно p_1 и p_2 . Найти изменение энтропии системы в результате перемешивания газов после открытия

крана. Вся система изолирована. Начальная температура в баллонах одинакова и равна T_0 . При данных давлениях и температуре газ близок по своим свойствам к идеальному.



Решение. В случае равенства давлений $p_1=p_2$ при открытии крана молекулы газа из первого баллона могут переместиться во второй и наоборот, но так как молекулы неразличимы между собой, мы этого не заметим.

Закрыв кран, мы будем иметь ту же картину, что и в начале задачи. Энтропия системы остается постоянной. Теперь рассмотрим случай, когда давления в баллонах разные. Смешивание происходит адиабатически, но необратимым образом, поэтому энтропия системы должна возрасть. Что произойдет, если мы откроем кран? Внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры. Так как система изолирована, внутренняя энергия газа остается постоянной. В конечном состоянии мы будем иметь газ при температуре T_0 и некотором давлении p . Так как молекулы газа в первом и во втором баллонах неразличимы между собой мы можем кран заменить поршнем, который будет перемещаться обратимым образом при $T_0=const$, пока не выровняется давление.

Первое начало термодинамики можно записать в следующем виде

$$dU = TdS - pdV .$$

Постоянство внутренней энергии дает соотношение:

$$(dS)_U = \frac{pdV}{T} = \frac{m}{M} R \frac{dV}{V} .$$

В силу аддитивности энтропии, ее общее изменение представится суммой изменений для каждого баллона

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 = \\ &= \frac{p_1 V_1}{T_0} \ln \frac{V'_1}{V_1} + \frac{p_2 V_2}{T_0} \ln \frac{V'_2}{V_2} = \frac{p_1 V_1}{T_0} \ln \frac{p_1}{p} + \frac{p_2 V_2}{T_0} \ln \frac{p_2}{p} , \end{aligned}$$

где V'_1 и V'_2 - объемы после выравнивания давлений. Записав очевидные соотношения

$$p_1V_1 = pV'_1, \quad p_2V_2 = pV'_2, \quad V_1 + V_2 = V'_1 + V'_2,$$

имеем

$$p = \frac{p_1V_1 + p_2V_2}{V_1 + V_2}.$$

Таким образом,
$$\Delta S = \frac{p_1V_1}{T_0} \ln \frac{p_1(V_1 + V_2)}{p_1V_1 + p_2V_2} + \frac{p_2V_2}{T_0} \ln \frac{p_2(V_1 + V_2)}{p_1V_1 + p_2V_2}.$$

Задачи для самостоятельного решения.

Задача 2.9. Найдите изменение энтропии системы, описанной в задаче 2.8, если газы в сосудах различны?

Ответ:
$$\Delta S = \frac{p_1V_1}{T_0} \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + \frac{p_2V_2}{T_0} \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}.$$

Задача 2.10. Найдите изменение энтропии при переходе 10г кислорода от объема $V_1=15$ л при температуре $t_1=100^\circ\text{C}$ к объему $V_2=0.05\text{м}^3$ при температуре $T_2=300\text{K}$.

Ответ: 0.18 Дж/К.

Задача 2.11. Два сосуда, вместимость которых $V_1=1,6$ л и $V_2=3,4$ л, содержат соответственно оксид углерода массой $m_1=14$ г и кислород массой $m_2=16$ г. Температуры газов одинаковы. Сосуды соединяют, газы перемешиваются. Определите приращение энтропии в этом процессе.

Ответ:
$$\Delta S = R \left(\nu_1 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + \nu_2 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} \right) = 6.34 \text{ Дж/К}.$$

Задача 2.12. Считая, что вероятность того, что N молекул газа, каждая из которых с равной вероятностью может находиться в любой элементарной ячейке объемом V_1 , в определенной момент времени одновременно попадают в часть V_2

этого объема, равна $\Gamma = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^N$, покажите, что изменение энтропии при изотермическом расширении идеального газа от V_2 до V_1 равно $\Delta S = k \ln \Gamma$, k – постоянная Больцмана.

Задача 2.13. Один моль идеального газа, состоящего из одноатомных молекул, находится в сосуде при температуре $T_0 = 300\text{K}$. Во сколько раз измениться статистический вес этой системы, если ее нагреть изохорически на $\Delta T = 1,0\text{K}$?

Ответ: увеличится на $(10^{1,31})(10^{10})^{21}$ раз.

Задача 2.15. В двух сосудах различного объема находится по ν молей одинакового газа при различных температурах T_1 и T_2 . Сосуды соединяются между собой, газы перемешиваются, и системы приходят в равновесии. Найти изменение энтропии при этом процессе.

Ответ: $\Delta S = 2\nu C_p \ln \frac{T_1 + T_2}{2\sqrt{T_1 T_2}}$.

Некоторые физические константы.

Число Авогадро $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹

Постоянная Больцмана $k = 1,3807 \cdot 10^{-23}$ Дж/К

Молярная газовая постоянная $R = 8,314$ Дж/(К·моль)

Литература

1. Иродов, Игорь Евгеньевич. Задачи по общей физике: учебное пособие для студентов физических специальностей высших учебных заведений / И. Е. Иродов.—9-е изд.—Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012.—431 с.
<URL:http://z3950.ksu.ru/bcover/0000758036_con.pdf
2. Иродов, Игорь Евгеньевич. Физика макросистем: основные законы / И. Е. Иродов.—Издание 3-е, стереотипное.—Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006.—207 с.
3. Кикоин, Абрам Константинович. Молекулярная физика = Molecular physics: учебное пособие / А. К. Кикоин, И. К. Кикоин.—Издание 4-е, стереотипное.—Санкт-Петербург [и др.]: Лань, 2008.—480 с.
4. Матвеев, Алексей Николаевич. Молекулярная физика = Molecular physics: учебное пособие / А. Н. Матвеев.—Издание 4-е, стереотипное.—Санкт-Петербург [и др.]: Лань, 2010.—368 с.
5. Савельев, Игорь Владимирович. Курс общей физики: учебное пособие для втузов: в 5 кн. / И. В. Савельев.—Москва: АСТ: Астрель, 2005. Кн. 3: Молекулярная физика и термодинамика.—2005.—208 с.
6. Сивухин, Дмитрий Васильевич. Общий курс физики: учебное пособие для вузов: В 5 томах / Д. В. Сивухин.—Москва: Физматлит, 2006.—; 22 см. Т. 2: Термодинамика и молекулярная физика.—Издание 5-е, исправленное.—2006.—544 с.
7. Чертов, Александр Георгиевич. Задачник по физике: учебное пособие для втузов / А. Г. Чертов, А. А. Воробьев.—Издание 8-е, переработанное и дополненное.—Москва: Физматлит, 2006.—640 с.

Учебное издание

**Аганов Альберт Вартонович
Еремина Рушана Михайловна
Мутыгуллина Айгуль Ахмадулловна**

**МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ
К СЕМИНАРСКИМ ЗАНЯТИЯМ
ПО ТЕМЕ «ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
В МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФИЗИКЕ»**

Дизайн обложки
М.А. Ахметов

Подписано в печать 24.02.2014.
Бумага офсетная. Печать цифровая.
Формат 60x84 1/16. Гарнитура «Times New Roman». Усл. печ. л. .
Тираж экз. Заказ

Отпечатано с готового оригинал-макета
в типографии Издательства Казанского университета

420008, г. Казань, ул. Профессора Нужи́на, 1/37
тел. (843) 233-73-59, 233-73-28