



Федеральное агентство по образованию

Красноярский государственный университет

Кафедра общей физики



ОБЩАЯ ФИЗИКА

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

ТЕРМОДИНАМИКА

План-конспект семинарских занятий
Часть 2

Красноярск 2006

УДК (ББК)

Авторы: Ольга Николаевна Бомбенко,
Ольга Ивановна Москвич

Общая физика. Молекулярная физика. Термодинамика: план-конспект семинарских занятий. Ч.2 /Краснояр. гос. ун-т; авторы: Бомбенко О.Н., Москвич О.И. – Красноярск, 2006. – 36 с.

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Красноярского государственного университета

©Красноярский
государственный
университет, 2006
© О.Н.Бомбенко,
О.И.Москвич, 2006

Введение в термодинамику. Основные понятия. Нулевое начало. Задачи для самостоятельной работы

Термодинамический подход в описании макроскопических систем использует термодинамические величины, относящиеся к системе в целом – *макроскопические параметры*. В экспериментальных исследованиях устанавливаются связи между этими величинами, в то время как теория строится на некоторых общих положениях и с их помощью объясняет эти связи.

Уравнение, выражающее функциональную связь между макроскопическими параметрами в состоянии термодинамического равновесия, называется *обобщенным уравнением состояния системы*. Известными примерами уравнений такого рода являются уравнение Клапейрона-Менделеева и уравнение Ван-дер-Ваальса.

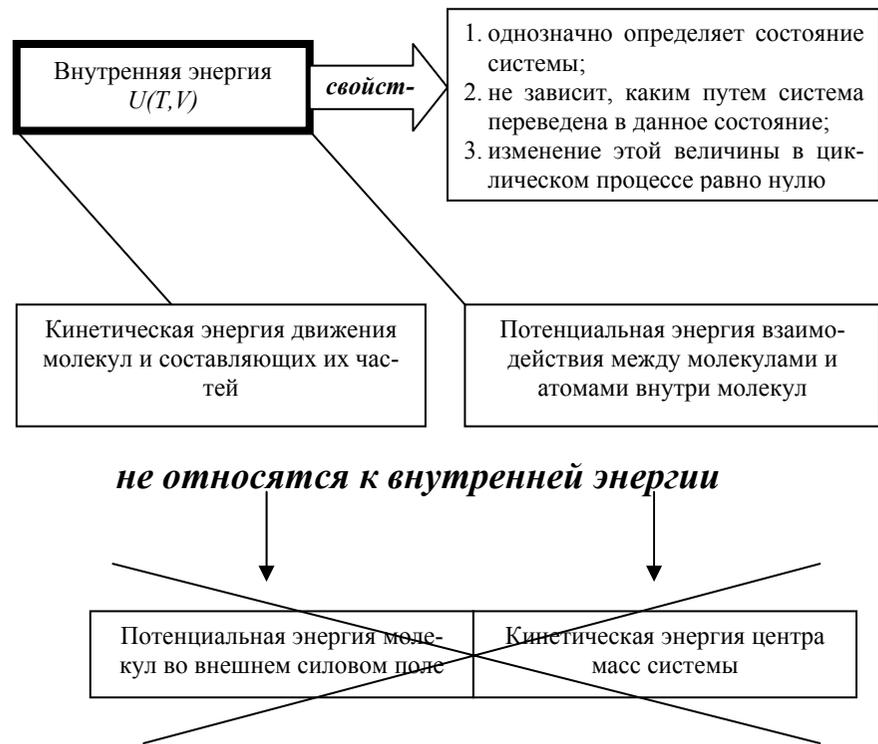
Фундамент термодинамической теории образуют четыре постулата, или принципа. В российской научной традиции их принято также называть началами термодинамики и нумеровать, начиная с нулевого. Номер однозначно кодирует содержание начала, его логическое место и функцию в системе постулатов.

Важнейшими исходными понятиями термодинамики являются внутренняя энергия системы, макроскопическая работа и теплота.

Внутренняя энергия

В общем случае внутренняя энергия системы U зависит от ее температуры T и занимаемого ею объема V .

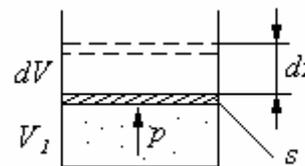
Для идеальной системы (системы без межмолекулярного взаимодействия) U зависит только от T . Например, для идеального двухатомного газа в широком диапазоне температур молярная величина $U(T) = 5/2RT$.



Термодинамические величины, обладающие свойствами 1, 2, 3, называются функциями состояния или термодинамическими потенциалами.

Внутренняя энергия – функция состояния.

Макроскопическая работа: работа, совершаемая газом



Газ, находящийся в цилиндрическом сосуде с поршнем (рис.1), действует на поршень, площадь сечения которого s , с силой давления $F = ps$. Бесконечно малая или элементарная

работа, совершаемая газом при перемещении поршня на dx , равна $\delta A = Fdx = p \delta x = p \delta V$.

$\delta A = p \delta V$ (1)	Элементарная работа газа
-----------------------------	--------------------------

$A = \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV$ (2)	Полная макроскопическая работа газа
------------------------------------	-------------------------------------

Положительной считается работа, совершаемая газом при расширении: $dV > 0$, $\delta A > 0$; отрицательной – совершаемая над газом внешними силами при сжатии: $dV < 0$, $\delta A < 0$.

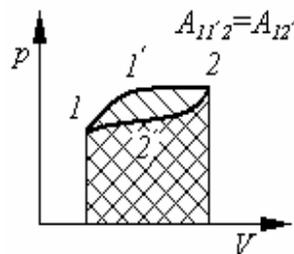


Рис.2

На диаграмме – pV (рис.2) величина макроскопической работы выражается площадью под кривой, изображающей определенный процесс.

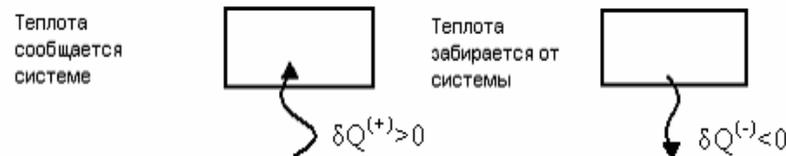
Величина A зависит от способа или «пути», которым перевели систему в данное состояние. Работа по замкнутому контуру не равна нулю.

Работа не является термодинамическим потенциалом.

Количество тепла (теплота)

Теплота Q – это величина, характеризующая взаимодействие систем в форме теплообмена. Теплообмен осуществляется путем передачи внутренней энергии макросистеме от внешних тел как

при непосредственном контакте с ними, так и через излучение. Теплота может как сообщаться системе, так и забираться от нее.



Теплота – это энергия в специфической форме, форме хаотического молекулярного движения.

Теплота не является функцией состояния

Нулевое (общее) начало термодинамики

Ключевым понятием термодинамики является состояние термодинамического равновесия.

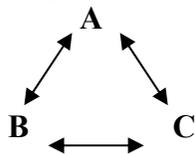
Термодинамическое равновесие – это стационарное состояние изолированной системы, в котором ее макроскопические параметры (давление p , объем V , температура T) сохраняют свои постоянные значения во времени и в занимаемом системой пространстве.

Самопроизвольный процесс перехода системы в состояние термодинамического равновесия называется **релаксацией**; время, затраченное на этот переход – **временем релаксации**.

Нулевое начало постулирует сам факт возможности установления термодинамического равновесия между разными телами при определенных условиях.

Если две системы А и В приведены в непосредственный контакт друг с другом и изолированы, то полная система А+В в конечном итоге переходит в состояние термодинамического равновесия; каждая из систем А и В в отдельности также будет находиться в состоянии термодинамического равновесия. Это равновесие не нарушится, если устранить контакт между системами, а затем через некоторое время восстановить его.

Термодинамическое равновесие обладает **свойством транзитивности**: если системы А и В находятся в термодинамическом равновесии и системы В и С находятся в термодинамическом равновесии, то системы А и С также находятся в термодинамическом равновесии между собой.



Нулевой, или общий принцип обеспечивает полноту системы постулатов макроскопической теории и является надежным обоснованием процедуры измерения температуры с помощью термометра.

Задачи

0.1. Два теплоизолированных сосуда с объемами V_1 и V_2 соединены трубкой с краном. До открытия крана в первом сосуде содержался азот под давлением p_1 и при температуре T_1 , а во втором аргон под давлением p_2 , при температуре T_2 . Определить, какая температура T и какое давление p установятся в смеси газов, если открыть кран.

0.2. Даны две изолированные системы: одна – термометр с термометрическим телом, масса которого m_1 , вторая – исследуемое тело массой m_2 , температуры соответственно T_1 , T_2 .

1) Определить разность Δt между температурой полученной в результате измерения и исходной температурой исследуемого тела в случаях: а) $C_1 = C_2$; б) $C_1 \neq C_2$, (теплоемкости удельные). Потерями энергии, связанными с расширением тел, пренебречь.

2) Какой должна быть масса ртути в термометре, чтобы $\Delta t = 0,0001^\circ\text{C}$, если измеряем температуру здорового человека массой 70 кг , при комнатной температуре 20°C . Обоснуйте применимость (неприменимость) формулы (б) к данному случаю.

3) С помощью какого термометра измерение температуры воды будет более точным: спиртового или ртутного? Масса

жидкости в термометре $0,2\text{ г}$, масса воды 1 кг ($C_{\text{ртути}} = 120\text{ Дж/кгК}$; $C_{\text{воды}} = 4190\text{ Дж/кгК}$; $C_{\text{спирта}} = 2430\text{ Дж/кгК}$).

0.3. Как известно, моделей вечных двигателей предлагалось великое множество. Можно ли назвать опыт Дарлингга примером возможного вечного движения?

Опыт заключается в следующем: в прозрачном стеклянном сосуде, наполненном водой, движется крупная капля ($\sim 1\text{ см}^3$) анилина; нижняя стенка сосуда имеет температуру значительно выше, чем температура верхней стенки. Опускаясь под своей тяжестью вниз, капля нагревается, в результате чего поднимается вверх, где начинает охлаждаться, после этого она опять опускается, и движение повторяется вновь и вновь.

1) Объясните «подъем» капли анилина. (при $t = 20^\circ\text{C}$ $\rho_{\text{анилина}} = 1,03\text{ г/см}^3$, $\rho_{\text{воды}} = 1,00\text{ г/см}^3$)

2) Можно ли назвать данную систему вечным двигателем? Является ли она изолированной? Происходит ли в данной системе процесс установления теплового равновесия? Где именно?

Ответы

$$\mathbf{0.1.} \quad p = \frac{5p_1V_1 + 3p_2V_2}{2(V_1 + V_2)}; \quad T = \frac{5p_1V_1 + 3p_2V_2}{2\left(\frac{p_1V_1}{T_1} + \frac{p_2V_2}{T_2}\right)}$$

$$\mathbf{0.2.} \quad \text{1) а. } \Delta t = \frac{m_1(T_2 - T_1)}{m_1 + m_2} = \frac{\Delta T}{1 + \frac{m_2}{m_1}};$$

$$\text{б. } \Delta t = \frac{\Delta T}{1 + \frac{m_2 c_2}{m_1 c_1}};$$

3) с помощью ртутного.

Семинар 1. Первое начало термодинамики. Теплоемкость. Процессы в газах

Первое начало термодинамики – это формулировка закона сохранения энергии с учетом специфической формы энергии – теплоты. Согласно этому закону, количество теплоты, сообщенное макросистеме, идет на приращение ее внутренней энергии и на совершение системой работы против внешних сил.

Первое начало термодинамики	
Дифференциальная форма $\delta Q = dU + \delta A$ $\delta Q = dU + pdV \quad (3)$	Интегральная форма $Q = \Delta U + A$

dU – бесконечно малое приращение функции состояния (полный дифференциал);

δQ – бесконечно малое приращение функции, не являющейся термодинамическим потенциалом.

Первый постулат несет дополнительные информационные функции, а именно:

- не содержит ограничений на преобразование теплоты в работу, в том смысле, что позволяет полностью преобразовать теплоту в работу;
- не определяет направление развития процесса, а только согласовывает взаимное изменение величин, если происходит какой-то процесс;
- объявляет внутреннюю энергию системы функцией состояния. Это отражено в дифференциальной форме записи уравнения.

Количество теплоты, полученное системой в некотором процессе, может быть выражено через ее теплоемкость C_α . **Теплоемкость системы** – количество тепла, которое нужно сообщить

системе, чтобы повысить ее температуру на 1 К. Тогда

$$\delta Q = C_\alpha(T) dT \quad \delta Q = \nu C_\alpha^\mu(T) dT \quad \delta Q = mc(T) dT \quad (4)$$

где α – параметр, определяющий процесс;

ν – количество молей вещества;

C_α^μ – молярная теплоемкость;

$C^\mu/\mu = c$ – удельная теплоемкость; m – масса тела.

Молярные теплоемкости C_p, C_v являются функциями состояния;

$$C_p - C_v = R -$$

уравнение Майера
(справедливо только для идеального газа).

Процессы в газах

Уравнение процесса задается функциональной связью двух макроскопических параметров, описывающих систему. На соответствующей координатной плоскости (PV , TV или PT) уравнение процесса наглядно представляется в виде графика (кривой процесса).

Уравнение определенного процесса может быть получено с помощью первого начала термодинамики, а также информации о процессе и системе: $U(T, V)$, $p(T, V)$, $C_\alpha(T)$.

Важный класс процессов составляют политропические процессы. *Политропическим* называется процесс, проходящий при постоянной теплоемкости C . Кривая, изображающая политропический процесс, называется *политропой*.



Задачи

1.1. Найти уравнение политропы для идеального газа, теплоемкость C_v которого не зависит от температуры. Рассмотреть частные случаи: а) $C = C_v$, б) $C = C_p$, в) $C = 0$, г) $C = \infty$; построить соответствующие графики процессов.

1.2. Выразить C политропического процесса через постоянные R, γ, n . Изобразить политропы для $n = -3, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +3$. Рассчитать соответствующие теплоемкости.

1.3. При каких значениях показателя политропы n идеальный газ при сжатии нагревается, а при каких охлаждается? Нагревается или охлаждается идеальный газ и какова его молярная теплоемкость, если он расширяется по закону:

а) $pV^2 = const$; б) $p^2V = const$?

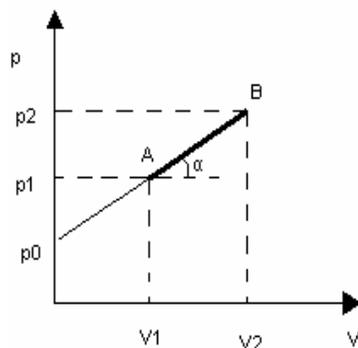


Рис.3

1.4. Найти уравнение процесса для идеального газа, при котором теплоемкость газа меняется с температурой по закону $C = \alpha T$, где α – постоянная.

1.5 Состояние идеального газа изменяется по политропе а) $p = kV$, б) $pV^n = const$. Найти работу, совершаемую молекулой газа при повышении его температуры от T_1 до T_2 .

1.6. Процесс перехода моля идеального газа из состояния A с параметрами p_1, V_1 в состояние B с параметрами p_2, V_2 представлен графически в переменных pV прямой линией AB . Молярная теплоемкость C_v в данных условиях не зависит от температуры (рис.3). Найти уравнение процесса AB , определить молярную теплоемкость в этом процессе.

1.7. Записать условие перехода процесса AB (рис.3) в политропический. Вычислить молярную теплоемкость для полученного политропического процесса.

Ответы

1.1. $TV^{n-1} = const, pV^n = const$, где $n = \frac{C - C_p}{C - C_v}$;

1.2. $C = \frac{R}{\gamma - 1} - \frac{R}{n - 1} = \frac{(n - \gamma)R}{(n - 1)(\gamma - 1)}$;

а) $V = const$, б) $p = const$, в) $pV^\gamma = const$, г) $pV = const$.

1.3. Нагревается при $n > 1$, охлаждается при $n < 1$

а) охлаждается, $C = C_v - R$,
 б) нагревается, $C = C_p + R$.

1.4. $TV^{\gamma-1} e^{-(\gamma-1)\alpha T/R} = const$, где $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$;

1.5. а) $A = R(T_2 - T_1)/2$; б) $A = \frac{R(T_1 - T_2)}{n - 1}$;

1.6. $p = p_0 + kV$; $C = C_v + \frac{pR}{2p - p_0}$; где $k = \text{tg} \alpha, p_0 = const$.

Семинар 2. Циклические процессы. Тепловые машины и их эффективность

Циклическим называется процесс, в результате которого система возвращается в начальное состояние.

На диаграмме цикл изображается замкнутой кривой (рис.4). Проинтегрировав по циклу равенство, выражающее первое начало термодинамики, получим важный результат:

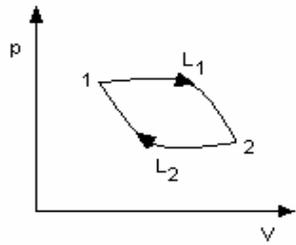


Рис.4

$$\oint \delta Q = \oint \frac{dU}{dt} + \oint p dV$$

$$\oint \delta Q = \oint p dV = A_u \quad (5)$$

$$A_u = Q^{(+)} + Q^{(-)} \quad (6)$$

Циклические процессы являются основой действия тепловых машин. Если цикл идет по часовой стрелке, то машина работает в режиме двигателя (рис.5), если против часовой стрелки, то в режиме холодильника или кондиционера (рис.6).

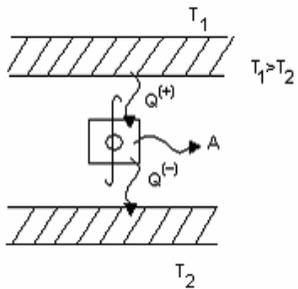


Рис.5. Схема работы двигателя

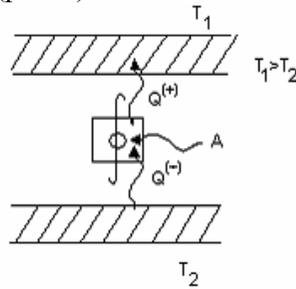


Рис.6. Схема работы холодильной машины

Циклический процесс, единственным результатом которого было бы производство работы за счет уменьшения внутренней энергии теплового резервуара, **невозможен**. (Второе начало термодинамики, формулировка Кельвина.)

Эффективность двигателя характеризуется *коэффициентом полезного действия* η (КПД).

Эффективность холодильника, кондиционера – *коэффициентом использования энергии* ξ (КИЭ).

Коэффициент полезного действия (КПД)	Коэффициент использования энергии, (КИЭ)
$\eta = \frac{A}{Q^{(+)} } = \frac{Q^{(+)} + Q^{(-)}}{Q^{(+)}}, \quad (7)$	$\xi = \frac{ Q^{(-)} }{A} = \frac{ Q^{(-)} }{Q^{(+)} + Q^{(-)}} = \frac{\frac{ Q^{(-)} }{Q^{(+)}}}{1 + \frac{Q^{(-)}}{Q^{(+)}}}; \quad (9)$
$\eta = 1 + \frac{Q^{(-)}}{Q^{(+)}} \quad (8)$	$\xi = \frac{ \eta - 1 }{\eta} = \frac{1}{\eta} - 1; \quad (10)$

Особое значение в термодинамике имеет *цикл Карно* (рис.7). Он состоит из двух изотерм и двух адиабат.

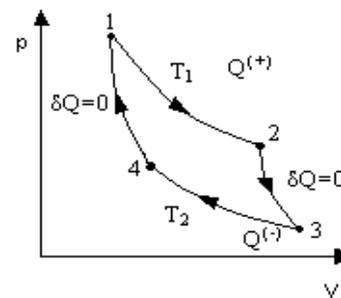


Рис.7

$T_1 > T_2$;

$$\eta_k = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (11)$$

$$\xi_k = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \quad (12)$$

КПД произвольной тепловой машины не может превосходить КПД идеальной машины, работающей по циклу Карно с теми же самыми температурами нагревателя T_1 и холодильника T_2 . (Вторая теорема Карно). Утверждение справедливо и для КИЭ.

$$\eta_k \geq \eta;$$

$$\xi_k \geq \xi.$$

КПД и КИЭ цикла Карно применяют для оценки сверху эффективности реальной тепловой машины.

Задачи

2.1. Циклический процесс представлен в координатах (p, V) в форме окружности с центром в точке (p_0, V_0) , максимальный объем и давление равны соответственно V_{max} и p_{max} . (рис.8) Изобразить на графике работу расширения, сжатия. Найти:

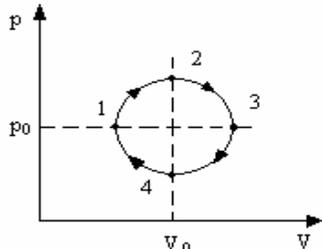


Рис.8

- работу расширения;
- работу сжатия;
- работу за цикл.

2.2. У тепловой машины, работающей по циклу Карно, температура нагревателя в α раз больше температуры холодильника. За один цикл машина производит работу A . Какая работа за цикл затрачивается на изотермическое сжатие? Решить эту же задачу, считая $\alpha=1,6$; $A=12$ кДж.

2.3. В каком случае КПД цикла Карно повысится больше: при увеличении температуры нагревателя на ΔT или при уменьшении температуры холодильника на такую же величину?

2.4. Найти КПД цикла, проводимого с идеальным газом и состоящего из двух изотерм с температурами T_1 и T_2 и двух изохор с объемами V_1 и V_2 . ($T_1 > T_2$, $V_1 > V_2$)

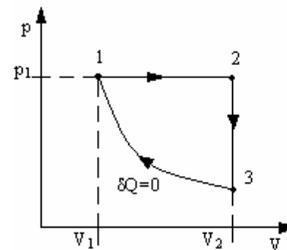


Рис.9

2.5. На рис.9 изображена диаграмма обратимого цикла, выполняемого молекул идеального газа в некоторой тепловой машине. Найти КПД цикла, выразив его как функцию температур T_1 , T_2 , T_3 . Процесс 3-1 адиабатический.

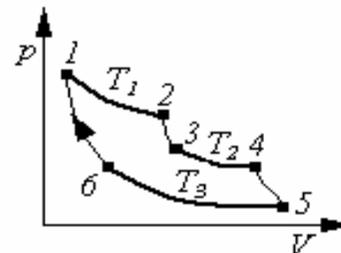


Рис.10

2.6. Идеальный газ совершает цикл, состоящий из чередующихся изотерм и адиабат (рис.10). Температуры, при которых происходят изотермические процессы, равны T_1 , T_2 , T_3 . Найти КПД такого цикла, если при каждом изотермическом расширении объем газа увеличивается в одно и то же число раз.

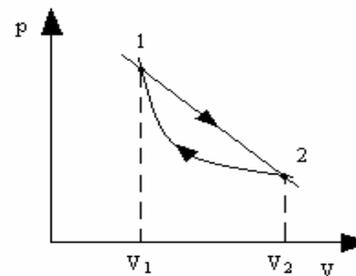


Рис.11

2.7. Определить КПД цикла, изображенного на рис.11. Переход 2-1 адиабата. Известны V_1 , V_2 , T_1 и $C_v = const$.

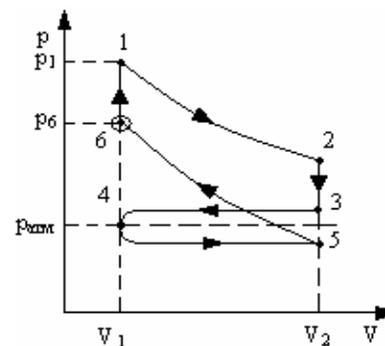


Рис.12

2.8. Найти КПД четырехтактного двигателя внутреннего сгорания. Считать, что смесь воздуха и бензина, и воздуха с продуктами сгорания с достаточной точностью ведет себя как идеальный газ с показателем адиабаты γ . Двигатель работает по циклу Отто (рис.12), где 1-2 – адиабата, 2-3 – изохора, 5-6 – адиабата, 6-1 – изохора, т.к. в данном

случае цикл идеальный, считаем, что 5 совпадает с 3, путь 3-4 совпадает с 4-5 и работа на 4-5 не совершается.

2.9. Тепловую машину, работавшую по циклу Карно с КПД $\eta=10\%$, используют при тех же тепловых резервуарах как холодильную машину. Найти ее КИЭ.

2.10. В помещении необходимо поддерживать температуру 25°C , когда температура наружного воздуха 35°C . Обеспечит ли требуемую температуру кондиционер, который при работе по циклу Карно в качестве тепловой машины имеет $\eta=5\%$; на основе теоремы Карно оценить КИЭ данной машины.

2.11. Сделайте оценку (сверху) КИЭ бытового холодильника, если температура морозильной камеры -20°C .

Ответы

$$2.1. A_{\text{цикл}} = \pi R^2 = \pi(p_{\text{max}} - p_0)(V_{\text{max}} - V_0);$$

$$2.2. A_{\text{сжатия}} = \frac{A}{\alpha - 1} = 20 \text{ кДж};$$

2.3. во втором;

$$2.4. \eta = \frac{R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}}{C_v(T_1 - T_2) + RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}};$$

$$2.5. \eta = 1 + \frac{T_3 - T_2}{T_2 - T_1} \gamma^{-1};$$

$$2.6. \eta = 1 - \frac{2T_3}{T_1 + T_2};$$

$$2.7. \eta = \frac{(V_2 - V_1)(a + \frac{b}{2}(V_2 + V_1)) - C_v(T_1 - T_2)}{(V_0 - V_1)(bV_0(1 + \gamma) + a\gamma)} (\gamma - 1);$$

$$2.8. \eta = 1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1};$$

$$2.9. \xi = 9;$$

2.10. да;

$$2.11. \xi_k = 4.2$$

Семинар 3. Второе начало термодинамики. Энтропия

Второе начало термодинамики имеет особый статус не только фундаментального закона физики, но и универсального принципа естествознания в целом.

Второе начало дает информацию о направлении процессов, которые могут происходить в действительности. Оно, совместно с первым началом, позволяет установить множество точных количественных соотношений между различными макроскопическими параметрами тел в состоянии термодинамического равновесия. Это оказывается возможным благодаря определению такой величины как энтропия через теплоту. Энтропия (греч. – поворот, превращение) служит мерой преобразования или эволюции системы.

Существует несколько десятков различных формулировок второго начала. В большинстве из них термин «энтропия» не используется (см. формулировки Кельвина, Клаузиуса и Оствальда).

<i>Второе начало термодинамики</i>		
<i>Формулировка Кельвина:</i>	<i>Формулировка Клаузиуса:</i>	<i>Формулировка Оствальда:</i>
Невозможен циклический процесс, единственным результатом которого является производство работы A за счет уменьшения внутренней энергии U только одного теплового резервуара (рис.13)	Невозможен циклический процесс, единственным результатом которого является передача теплоты от менее нагретого тела к более нагретому (рис.14)	Невозможно построить «вечный двигатель второго рода».

Такие процессы невозможны. Они запрещены вторым началом.

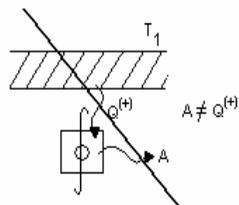


Рис.13

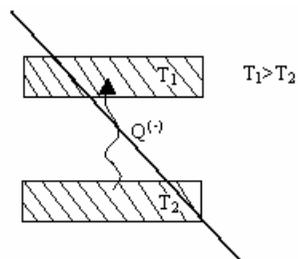


Рис.14

Самая краткая и исчерпывающая формулировка второго начала – **энтропия есть функция состояния системы**. Все остальные формулировки являются строго логически доказуемыми следствиями этой аксиомы. Именно в этом духе сформулировал второе начало термодинамики А.Зоммерфельд в развернутой двухчастной форме.

Часть первая. Каждая термодинамическая система обладает функцией состояния, называемой энтропией. Энтропия вычисляется следующим образом. Система переводится из произвольно выбранного начального состояния в соответствующее конечное состояние через последовательность **состояний равновесия**. Вычисляются все подводимые при этом к системе порции тепла δQ , делятся каждая на соответствующую ей абсолютную температуру T и все полученные таким образом значения суммируются.

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

$$\Delta S = \int_{(1)}^{(2)} dS = \int_{(1)}^{(2)} \frac{\delta Q(T)}{T} \quad (13)$$

Часть вторая. При реальных (не идеальных) процессах энтропия замкнутой системы возрастает.

Содержание второй части формулировки А.Зоммерфельда в большинстве учебников рассматривается как самостоятельная формулировка второго начала, или как закон возрастания энтропии:

$$\Delta S_{21} = S_2 - S_1 \geq 0 \quad (14)$$

Энтропия не убывает только в процессах изолированной системы, в неизолированной системе энтропия может и возрастать, и убывать, и оставаться неизменной. Рост энтропии в изолированной системе означает приближение системы к состоянию термодинамического равновесия; в этом состоянии S – максимальна, а $dS=0$.

Расчет изменения энтропии в различных процессах изучаемых систем зачастую является актуальной внутренней подзадачей разнообразных задач термодинамики, химии биологии, лингвистики. В частности, изменение энтропии служит мерой изменения качества энергии. Важнейшим условием для тепловых машин, работающих по произвольному циклу, является условие их максимально допустимой эффективности:

$$\Delta S = \oint dS = 0 \text{ (за цикл)} \quad (15)$$

Большинство процессов, происходящих в природе, необратимы, например: диффузия, расширение, растворение. Для таких процессов **вычисление энтропии основывается** на том, что S – функция состояния. Если система перешла из одного состояния в другое необратимым образом, то можно **мысленно заменить** необратимый процесс **обратимым**, причем начальное и конечное состояния этого процесса должны быть равновесны, рассчитанное в этом случае изменение энтропии будет равно изменению энтропии при реальном необратимом процессе.

Задачи

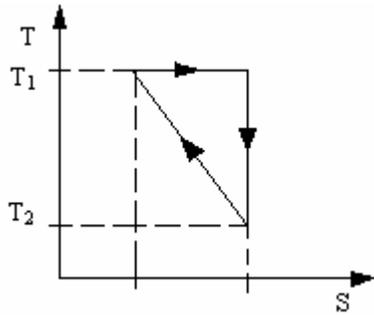


Рис.15

3.1. Произвольное рабочее вещество совершает цикл, в пределах которого абсолютная температура изменяется в α раз. Цикл имеет вид изображенный на рис.15: T – температура, S – энтропия. Найти КПД цикла.

3.2. При очень низких температурах молярная теплоемкость кристаллов $C^m = aT^3$, где a – постоянная. Найти: а) удельную энтропию кристалла как функцию температуры в этой области; б) рассчитать удельную внутреннюю энергию кристалла при $T=100^\circ K$.

3.3. Найти приращение энтропии алюминиевого бруска массы $m=3.0\text{ кг}$ при нагревании его от $T_1=300^\circ K$ до $T_2=600^\circ K$, если в этом интервале температур удельная теплоемкость алюминия $c=a+bT$, где $a=0,77\text{ Дж/гК}$, $b=0.46\text{ мДж/гК}^2$.

3.4. Вычислить изменения внутренней энергии и энтропии одного моля идеального газа при расширении по политропе $pV^n = \text{const}$ от объема V_1 до объема V_2 . рассмотреть частные случаи изотермического и адиабатического процессов.

3.5. Гелий массы $m=1,7\text{ г}$ адиабатически расширили в $n=3$ раза и затем изобарически сжали до первоначального объема. Найти приращение энтропии газа в этом процессе.

3.6. В двух сосудах одного и того же объема находятся различные идеальные газы. Масса газа в первом сосуде M_1 , во втором M_2 , давления газов и их температуры одинаковы. Сосуды соединили друг с другом и начался процесс диффузии. Определить суммарное изменение ΔS энтропии рассматриваемой системы, если относительная молекулярная масса первого газа μ_1 , а второго μ_2 .

3.7. Идеальный одноатомный газ в количестве $\nu=10$ молей,

находящийся при температуре $T_1=300^\circ K$, расширяется без подвода и отдачи тепла в пустой сосуд через турбину, необратимым образом совершая работу (рис.16) После установления равновесия температура газа понижается до $T=200^\circ K$.

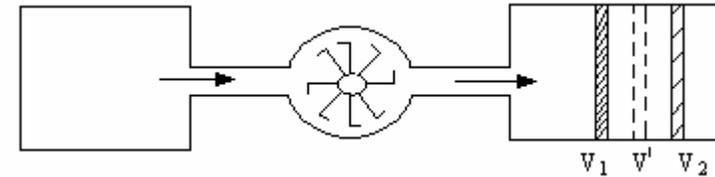


Рис.16

После этого газ квазистатически сжимается: сначала изотермически, а затем адиабатически, возвращаясь в первоначальное состояние. При этом сжатии затрачивается работа $A=15\text{ кДж}$. Найти изменение энтропии газа при расширении.

3.8. Вычислить изменение энтропии при смешении одноатомного идеального газа массы m_1 , имеющего начальную температуру T_1 и давление p_1 , и двухатомного газа массы m_2 , имеющего начальные температуру T_2 и давление p_2 . Молярные массы смешиваемых газов M_1 и M_2 .

Ответы

$$3.1. \eta = \frac{\alpha - 1}{2\alpha};$$

$$3.2. S = \frac{aT^3}{3}, \quad U = \frac{aT^4}{4};$$

$$3.3. \Delta S \approx 2\text{ кДж};$$

$$3.4. \Delta S = (C_p - C_v n) \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad \Delta U = \frac{C_v k}{R} (V_2^{1-n} - V_1^{1-n}),$$

где $k = \text{const}$;

$$3.5. \Delta S = -\frac{m}{M} \ln 3 \left(\frac{R\gamma}{\gamma - 1} \right);$$

$$3.6. \Delta S = R \frac{M_2}{\mu_2} \ln 4;$$

$$3.7. \Delta S = -\frac{1}{T_2} (A + \nu C_v (T_1 - T_2));$$

$$3.8. \Delta S = \nu_1 R \ln \left[\frac{p_1}{p} \left(\frac{T}{T_1} \right)^{5/2} \right] + \nu_2 R \ln \left[\frac{p_2}{p} \left(\frac{T}{T_2} \right)^{7/2} \right].$$

Семинар 4. Реальные газы

Уравнение состояния газа Клапейрона-Менделеева имеет ограниченную область применимости, поскольку не учитывает межмолекулярные взаимодействия. В реальных газах есть действующие силы притяжения и короткодействующие силы отталкивания. Взаимодействие в газах приводит к количественным и качественным отклонениям от поведения, предсказываемого уравнением Клапейрона-Менделеева.

Существует множество уравнений реальных газов, адекватно описывающих их свойства, включая превращение в жидкость. Это уравнения Ван-дер-Ваальса, Дитеричи (16), Бергло (17), Клаузиуса (18). Наиболее популярные в современной научной практике уравнения Редлиха-Квонга, Пенга-Робинсона, Камерлинг-Оннеса, или вириальное уравнение (19).

Уравнение Ван-дер-Ваальса имеет наиболее простую и физически ясную структуру, позволяющую сравнительно легко получить решение в аналитической форме. По этим причинам на семинаре мы ограничимся рассмотрением именно этого уравнения. Исторически это было первое уравнение состояния неидеального газа, поэтому наш выбор отражает также и почтение к его автору. Взаимодействие молекул на далеких и близких расстояниях удобно характеризовать потенциальной энергией взаимодействия $U(r)$, функцией расстояния r между центрами молекул (рис.17).

Уравнения состояния реальных газов

$$p(V - b) = RT e^{-\frac{a}{RTV}} \quad - \text{уравнение Дитеричи (16),}$$

$$\left(p + \frac{a}{TV^2} \right) (V - b) = RT \quad - \text{уравнение Бергло (17),}$$

$$\left(p + \frac{a}{T(V+c)^2} \right) (V - b) = RT \quad - \text{уравнение Клаузиуса (18),}$$

$$pV = RT \left(1 + \frac{B_2}{V} + \frac{B_3}{V^2} + \dots \right) \quad - \text{уравнение Камерлинг-Оннеса (19).}$$

Функция имеет минимум, в котором силы притяжения уравновешиваются силами отталкивания. Аналитический вид функции $U(r)$ на полуэмпирической основе представлен ниже:

$$U(r) = -\frac{a_1}{r^6} + \frac{a_2}{r^{12}} \quad - \text{потенциал Леннарда-Джонса (20)}$$

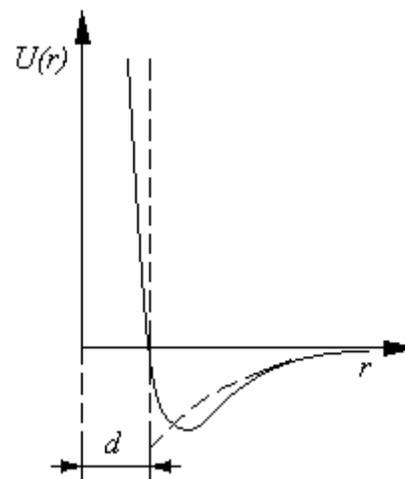


Рис.17

В теории Ван-дер-Ваальса используется упрощенная модель межмолекулярного взаимодействия, часть кривой $U(r)$ заменяется вертикальной прямой (пунктирная линия на рис.17). Если d – расстояние до этой прямой от начала координат, то центры взаимодействия частиц не могут сблизиться на расстояние, меньшее d , что соответствует модели твердых упругих шаров.

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \text{ - уравнение Ван-дер-Ваальса (21)}$$

где $\frac{a}{V^2}$ – поправка на давление, т.е. дополнительное «внутреннее» давление за счет взаимного притяжения; b – поправка на объем молекул, учитывающая силы отталкивания.

Наиболее содержательные результаты получаются из уравнения Ван-дер-Ваальса путем анализа его изотерм. Если в уравнении (19) принять $T = const$, то изотерма этого уравнения в плоскости p, V пересекается прямой линией $p = const$ либо в одной точке, либо в трех точках (рис.18). При некоторой промежуточной температуре $T_{кр}$ три корня V_1, V_2, V_3 становятся равными.

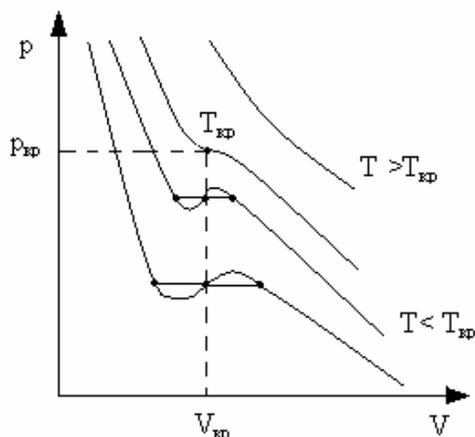


Рис.18

и температура T_k также называются *критическими*.

Такая температура и соответствующая ей изотерма называются *критическими*. Критическая изотерма всюду монотонно опускается вниз, за исключением одной точки – *критической*.

Соответствующие этой точке давление p_k , объем V_k и температура T_k также называются *критическими*.

Существует два способа нахождения критических параметров:

- 1) решение кубического уравнения (21),
- 2) использование математических свойств критической точки (22), (23).

Критическая точка обладает двумя математическими свойствами:

- является точкой перегиба $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0$ (22);
- касательная в критической точке горизонтальна $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0$ (23);

$$V_k = 3b, \quad p_k = \frac{a}{27b^2}, \quad T_k = \frac{8a}{27Rb}. \quad (24)$$

В критической точке исчезает разница между жидкостью и газом, вещество становится физически однородным и продолжает оставаться таким при дальнейшем нагревании. При $T > T_{кр}$ газ не может быть превращен в жидкость ни при каком давлении. При $T_{кр}$ поверхностное натяжение, теплота парообразования обращаются в нуль, сжимаемость вещества, наоборот, становится бесконечно большой. В критической точке давление (плотность) не зависит от объема, т.е. если в некоторой области плотность вещества увеличивается, то не возникает сил давления, которые стремились бы эту плотность уменьшить, и наоборот. Кроме того, в критической точке (критическом состоянии) теплоемкости $C_p, C_V = \infty$, установление равновесного состояния происходит очень медленно (десятки часов).

Задачи

- 4.1. Записать уравнение Ван-дер-Ваальса (21) для газа, содержащего ν молей.
- 4.2. Рассчитать критические параметры p_k, V_k, T_k двумя способами, учитывая, что для критического состояния уравнение (21) имеет вид $(V - V_{кр})^3 = 0$.
- 4.3. Записать уравнение Ван-дер-Ваальса в приведенных параметрах

$$\tau = \frac{T}{T_k}, \quad \pi = \frac{p}{p_k}, \quad \varphi = \frac{V}{V_k},$$

т.е. таких параметрах, когда за единицы приняты критическая температура, критическое давление и критический объем моля газа.

4.4. Найти приращение энтропии одного моля ван-дер-ваальсовского газа при изотермическом изменении его объема от V_1 до V_2 .

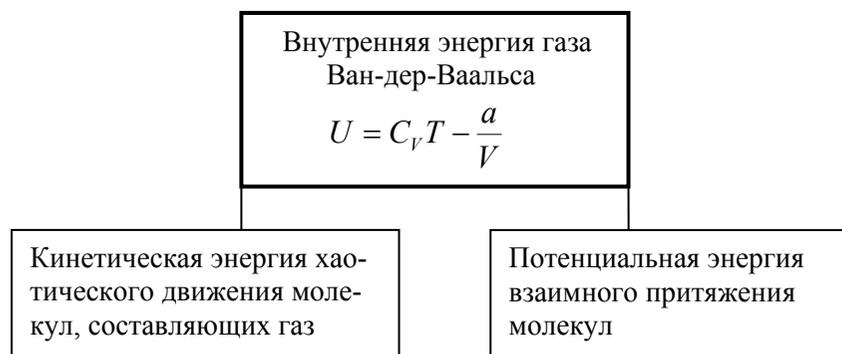
Ответы

$$4.1. \left(p + \frac{av^2}{V^2} \right) (V - bv) = \nu RT;$$

$$4.3. \left(\pi + \frac{3}{\varphi^2} \right) \left(\varphi - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} \tau;$$

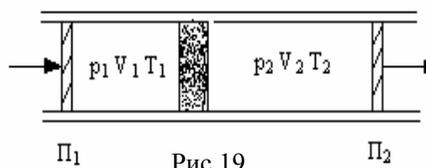
$$4.4. \Delta S = R \ln \left(\frac{V_2 - b}{V_1 - b} \right) + a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right).$$

Семинар 5. Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса. Эффект Джоуля-Томсона



Исследования Джоуля и Томсона позволили не только экспериментально подтвердить зависимость внутренней энергии реального газа от его объема. Было открыто важное физическое явление, получившее название *эффекта Джоуля-Томсона*.

В опыте использовалась теплоизолированная трубка, разделенная пористой перегородкой, по обе стороны от которой находился газ (рис.19). Газ под действием разности давлений медленно протекал через перегородку, при помощи поршней Π_1, Π_2 . До перегородки и после нее газ находился в термодинамически равновесных состояниях. Давление p_1, p_2 по разные стороны перегородки поддерживалось постоянным.



Стационарное течение газа через пробку называется *процессом Джоуля-Томсона*, а изменение температуры газа при таком течении – *эффектом Джоуля-Томсона*.

Процесс Джоуля-Томсона *необратимый*, он происходит при постоянной энтальпии:

$$H = U + pV = const.$$

Дифференциальный эффект Джоуля-Томсона $p \sim 1 \text{ атм}$	Интегральный эффект Джоуля-Томсона $p \sim 10^2 \text{ атм}$
$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right]$	$\Delta T = \int_{p_1}^{p_2} \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right] dp$

При достаточно низкой температуре газ при расширении охлаждается, $\Delta T > 0$ - *отрицательный* эффект Джоуля-Томсона; при достаточно высокой температуре газ при расширении нагревается, $\Delta T < 0$ - *положительный* эффект Джоуля-Томсона. Температура, при которой $\Delta T = 0$, т.е. происходит изменение знака эффекта Джоуля-Томсона, называется *температурой инверсии*.

Эффект Джоуля-Томсона имеет очень важное практическое значение: наряду с адиабатическим расширением этот эффект используется для получения низких температур.

Задачи

5.1. Вывести формулу для расчета внутренней энергии газа Ван-дер-Ваальса, исходя из того, что нужно совершить работу против сил притяжения для того, чтобы развести молекулы на бесконечно большое расстояние друг от друга, когда взаимодействием между ними можно пренебречь.

5.2. Моль азота расширяется в пустоту от начального объема 1 л до конечного 10 л . Найти понижение температуры ΔT при таком процессе, если постоянная a в уравнении Ван-дер-Ваальса для азота равна $0,135\text{ Н}\cdot\text{м}^4/\text{моль}^2$.

5.3. Два сосуда с объемами V_1 и V_2 соединены трубкой с краном. 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 . Нагреется или охладится газ, если открыть кран? На сколько при этом изменится температура газа? Определить давление газа после открытия крана. Стенки сосудов и соединяющей их трубки считать адиабатическими, а теплоемкость C_V – не зависящей от температуры.

5.4. Два сосуда с объемами V_1 и V_2 соединены трубкой с краном. При закрытом кране в первом сосуде находится 2 моля кислорода O_2 , во втором – 3 моля углекислого газа CO_2 . До открытия крана температура газа в сосудах была T_1 и T_2 . Определить внутреннюю энергию газов до открытия крана, и внутреннюю энергию смеси газов после открытия крана. Стенки сосудов и соединяющей их трубки считать адиабатическими, а теплоемкость C_V – не зависящей от температуры.

5.5. ν молей азота подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса, изотермически сжимаются от объема V_1 до объема, в n раз меньшего. Определить работу сжатия газа и количество выделившегося тепла.

5.6. Адиабатное расширение воздуха дросселированием производят при температуре $T=27^\circ\text{C}$ и перепаде давлений $\Delta p=1\text{ атм}=10^5\text{ Па}$; постоянные Ван-дер-Ваальса $a = 0,139\text{ Н}\cdot\text{м}^4/\text{моль}^2$, $b=3,9\cdot 10^{-5}\text{ м}^3/\text{моль}$ и $C_p=29,3\text{ Дж}/\text{моль}\cdot\text{К}$. Определить понижение температуры воздуха при его дросселировании.

5.7. Показать для газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса, что в опыте Джоуля-Томсона эффект будет всегда отрицательным ($\Delta T > 0$) в следующих случаях:

а) дросселируется газ, для которого силами взаимного притяжения можно пренебречь;

б) начальная температура газа $T_1 > 6,75T_k$.

5.8. Показать, что газ, подчиняющийся уравнению Ван-дер-Ваальса, с $b=0$ в опыте Джоуля-Томсона всегда охлаждается. Определить понижение температуры при расширении 1 моля газа от V_1 до V_2 , если заданы его C_p и a .

Ответы

$$5.2. \Delta T = \frac{a}{C_V} \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) = 0,25\text{ К};$$

$$5.3. \text{ Газ охладится, } T' = T - \frac{a}{2C_V} \frac{(V_2 - V_1)^2}{V_1 V_2 (V_1 + V_2)},$$

$$p' = \frac{2RT'}{V_1 + V_2 - 2b} - \frac{4a}{(V_1 + V_2)^2};$$

$$5.5. A = \nu RT \ln \left(\frac{V_1 - \nu b}{V_1 n - \nu b n} \right) + \nu^2 (n-1) \frac{a}{V_1},$$

$$\Delta Q = \nu RT \ln \left(\frac{V_1 - \nu b n}{V_1 n - \nu b n} \right);$$

$$5.6. \Delta T = -0,25\text{ К};$$

$$5.7. \text{ а) } \Delta T = \frac{b}{C_p} (p_1 - p_2) > 0,$$

$$б) T_1 > 6.75T_k \approx T_i;$$

$$5.8. \Delta T = 2a \left(\frac{p_2 - p_1}{RT(C_V + R)} \right).$$

Семинар 6. Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса

Все вещества могут существовать в различных агрегатных состояниях или в различных модификациях одного агрегатного состояния в зависимости от условий (T , p и т.д.). Переход вещества из одного агрегатного состояния в другое, или изменение модификации агрегатного состояния вещества называется *фазовым переходом первого рода*. Фазовые переходы 1-го рода сопровождаются выделением или поглощением теплоты.

Система может содержать одновременно несколько фаз. Чтобы такая система находилась в равновесии, необходимо выполнение нескольких условий, одно из них: термодинамический потенциал Гиббса G должен принимать минимальное значение.

$$G = U + pV - TS \quad (25)$$

При динамическом равновесии выполняется уравнение:

$$g_1(p, T) = g_2(p, T), \quad (26)$$

где g_1 и g_2 – удельные (относящиеся к единице массы вещества) термодинамические потенциалы 1-й и 2-й фаз.

Уравнение, связывающее между собой давление и температуру, при которых осуществляется *фазовый переход первого рода*, имеет вид

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q_{12}}{T(v_2 - v_1)} \text{ - уравнение Клапейрона-Клаузиуса} \quad (27)$$

где $v = \frac{V}{m}$ – удельный объем. Две любые фазы вещества могут находиться в равновесии лишь при определенном давлении, зависящем от температуры.

Максимально возможное число фаз вещества, находящихся в равновесии друг с другом равно трем, если это изобразить на плоскости p , T , то она получится разделена на три области: твердую фазу (т), жидкую (ж) и газообразную (г), рис.20

Границами соприкасающихся фаз являются *кривые сублимации* (испарение твердого тела), *испарения* и *плавления*, характеризующие двухфазные равновесные состояния.

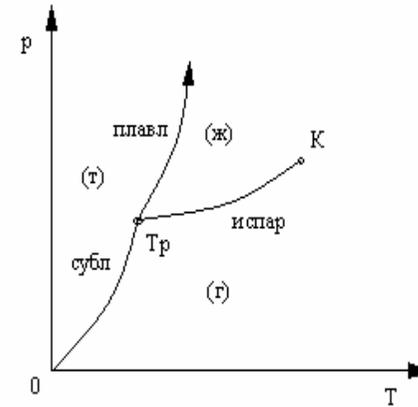


Рис.20

В точке Tr в равновесии находятся три фазы, эту точку называют *тройной*.

Плоскость p , T с указанными тремя кривыми равновесия называется *диаграммой состояния*.

Подобные диаграммы строят экспериментально для разных веществ, они позволяют предсказывать в каких равновесных состояниях может находиться вещество при тех или иных значениях давления и температуры, а также когда и какие оно будет испытывать фазовые превращения при том или ином процессе. Например, кривая испарения заканчивается в критической точке K , поэтому возможен непрерывный переход вещества из жидкого состояния в газообразное и обратно путем обхода точки K «сверху», в этом случае такой переход не сопровождается двухфазным состоянием.

Задачи

6.1. Получить уравнение Клапейрона-Клаузиуса методом циклов.

6.2. Вывести уравнение Клапейрона-Клаузиуса методом термодинамического потенциала.

6.3. Ромбическая сера превращается в моноклинную при $t = 96.5^\circ\text{C}$. При атмосферном давлении удельная теплота превращения $q = 9196 \text{ Дж/кг}$. Скачок удельного объема серы при фазовом превращении $\Delta v = 1.4 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{кг}$. Найти смещение ΔT точки фазового перехода серы при изменении давления на $\Delta p = 1 \text{ атм}$.

6.4. Кусочек льда массы $m = 5 \text{ г}$ непрерывно нагревают при атмосферном давлении от температуры -50°C до $+100^\circ\text{C}$, пока все вещество не перейдет в пар. Построить график зависимости энтропии воды от абсолютной температуры $S(T)$ на всем вышеуказанном интервале температур.

6.5. При стремлении температуры фазового перехода «жидкость – пар» к критической температуре T_k удельная теплота испарения (конденсации) стремится к нулю. Объяснить это свойство с помощью уравнения Клапейрона-Клаузиуса.

6.6. В закрытом сосуде с объемом $V_0 = 5 \text{ л}$ находится 1 кг воды при температуре $t = 100^\circ\text{C}$. Пространство над водой занято насыщенным водяным паром (воздух выкачан). Найти увеличение массы насыщенного пара Δm при повышении температуры системы на $\Delta T = 1 \text{ К}$. Удельная теплота парообразования $q = 2.25 \cdot 10^6 \text{ Дж/кг}$. При расчетах пар считать идеальным газом. Удельным объемом воды пренебречь по сравнению с удельным объемом пара.

6.7 Найти зависимость давления насыщенного пара от температуры в следующих упрощающих предположениях: удельную теплоту парообразования q считать не зависящей от температуры; удельный объем жидкости пренебрежимо

мал по сравнению с удельным объемом пара; к жидкости применимо уравнение состояния Клапейрона. (Эти упрощения допустимы вдали от критической температуры, если интервал изменения температур не слишком широк.)

6.8. Кусок льда помещен в адиабатическую оболочку при температуре 0°C и атмосферном давлении. Как изменится температура льда, если его адиабатически сжать до давления $p = 100 \text{ атм}$? Какая доля льда $\Delta m/m$ при этом расплавится? Удельные объемы воды $v_g = 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$, льда $v_l = 1,09 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$. Теплоемкости воды и льда связаны соотношением $c_l \approx 0,6c_g$.

Ответы

$$\mathbf{6.3.} \quad \Delta T = \frac{T}{q} \Delta v \Delta p = 0.056 \text{ К};$$

$$\mathbf{6.6.} \quad \Delta m \approx \frac{\mu V p}{RT^2} \left(\frac{q\mu}{RT} - 1 \right) \Delta T \approx 0.075 \text{ г}, \text{ где } V \approx 4 \text{ л} - \text{объем пара};$$

$$\mathbf{6.7.} \quad p = p_0 \exp \left\{ \frac{q\mu}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right\}, \text{ где } p_0 - \text{давление насыщенного пара при } T_0;$$

$$\mathbf{6.8.} \quad \Delta T \approx \frac{pT}{q} (v_g - v_l) = -0.72 \text{ К}, \quad \Delta m/m = c_l \Delta T / q = 0.0054.$$

Список литературы

1. Иродов И.Е. Задачи по общей физике. – СПб.: Лань, 2001.
2. Иродов И.Е. Физика макросистем. Основные законы. – М.: Лаборатория Базовых Знаний, 2001.
3. Кассандрова О.Н., Матвеев А.Н., Попов В.В. Методика решения задач по молекулярной физике./ Под общей ред. А.Н. Матвеева. - М.: Изд-во МГУ, 1982.
4. Кубо Риого. Термодинамика. Современный курс с задачами и решениями. – М.: Наука, 1970.
5. Матвеев А.Н. Молекулярная физика. - М.: Высш. шк., 1987.
6. Общая физика. Молекулярная физика. Определение основных характеристик фазовых переходов 1-го рода при кипении воды: Метод. указания к лабораторной работе. – Красноярск, КрасГУ, 2000.
7. Оরির ডজ. Физика. Т.1. – М.: Мир, 1981.
8. Сборник задач по общему курсу физики. Термодинамика и молекулярная физика. /Под ред. Д.В. Сивухина. – М.: Наука, 1976.
9. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Т.2. – М.: Наука, 1979.

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Введение в термодинамику. Основные понятия. Нулевое начало. Задачи для самостоятельной работы.....</i>	3
Семинар 1. Первое начало термодинамики. Теплоемкость. Процессы в газах	9
Семинар 2. Циклические процессы. Тепловые процессы и их эффективность	12
Семинар 3. Второе начало термодинамики. Энтропия	18
Семинар 4. Реальные газы	23
Семинар 5. Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса. Эффект Джоуля-Томсона	27
Семинар 6. Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса	31
<i>Список литературы</i>	35

Общая физика. Молекулярная физика. Термодинамика

Авторы О.Н.Бомбенко, О.И.Москвич

Редактор И.А.Вейсиг
Оригинал-макет Г.В.Казанцевой

Тиражируется на электронных носителях
Заказ 472

Дата выхода 02.04.07

Адрес в Internet: www.lan.krasu.ru/studies/editions

Отдел информационных ресурсов
управления информатизации КрасГУ
660041 г. Красноярск, пр. Свободный, 79, ауд. 22-05,
e-mail: info@lan.krasu.ru

Издательский центр Красноярского государственного универси-
тета
660041 г. Красноярск, пр. Свободный, 79, e-mail: rio@lan.krasu.ru