



ФИЗИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА

teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

БУШИНА
ТАТЬЯНА АНДРЕЕВНА

ФИЗФАК МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН
СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ. РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ
СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ.
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ
НА [VK.COM/TEACHINMSU](https://vk.com/teachinmsu).

ЕСЛИ ВЫ ОБНАРУЖИЛИ
ОШИБКИ ИЛИ ОПЕЧАТКИ,
ТО СООБЩИТЕ ОБ ЭТОМ,
НАПИСАВ СООБЩЕСТВУ
[VK.COM/TEACHINMSU](https://vk.com/teachinmsu).



БЛАГОДАРИМ ЗА ПОДГОТОВКУ КОНСПЕКТА
СТУДЕНТА ФИЗИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА МГУ
ПЫШКОВА НИКОЛАЯ ИВАНОВИЧА



Содержание

1 Семинар 1. Основные понятия теории вероятностей	5
1.1 Биномиальное распределение	6
1.2 Распределение Пуассона и распределение Гаусса	12
2 Семинар 2. Распределение Максвелла. Часть 1	15
2.1 Распределение молекул газа по компоненте скорости.	15
2.2 Распределение по модулю скорости.	17
2.3 Наивероятнейшая скорость.	19
2.4 Средняя скорость.	19
2.5 Среднеквадратичная скорость.	20
2.6 Расчет относительного числа молекул газа со скоростями в заданном интервале.	21
3 Семинар 3. Распределение Максвелла. Часть 2	23
3.1 Распределение Максвелла по кинетическим энергиям.	23
3.2 Двумерный случай распределения по скоростям.	25
3.3 Вывод основного уравнения МКТ.	26
3.4 Расчёт частоты ударов молекул идеального газа о стенки сосуда.	28
3.5 Изменение температуры газа в результате вылета части молекул через малое отверстие.	29
4 Семинар 4. Распределение Больцмана.	32
4.1 Давление газа на дно сосуда.	34
4.2 Средняя энергия молекулы на данной высоте.	35
4.3 Изменение концентрации на данной высоте при изменении температуры.	35
4.4 Движущаяся трубка с газом	37
4.5 Вращающийся цилиндр с газом.	38
5 Семинар 5. Явления переноса.	42
5.1 Коэффициенты переноса	42
5.2 Теплопроводность.	47
5.3 Вязкость	51
6 Семинар 6. 1-е начало термодинамики.	53
6.1 1-е начало термодинамики. Уравнение Майера	53
6.2 Политропический процесс	55

6.3	Нахождение теплоёмкости при заданном процессе	57
6.4	Получение уравнения процесса из заданного уравнения для теплоёмкости	60
6.5	Расчет основных составляющих энергетического баланса при неизвестном процессе	61
7	Семинар 7. Энтропия. 2-е начало термодинамики	63
7.1	Второе начало термодинамики	63
7.2	Расчёт изменения энтропии в термодинамической системе.	64
7.3	Параметры заданного процесса при максимальной энтропии	65
7.4	Получение уравнения процесса при заданном уравнении для энтропии	67
7.5	Связь энтропии и теплоёмкости	67
7.6	Изменение энтропии при необратимых процессах	69
8	Семинар 8. Расчет КПД циклов.	73
8.1	T-S диаграммы и их применение для расчета КПД циклов	73
8.2	Цикл Карно и другие примеры	75
8.3	Изопроцессы в T-S координатах	78
9	Семинар 9. Реальные газы. Уравнение Ван-дер-Ваальса	82
9.1	Уравнение Ван-дер-Ваальса. Параметры модели	82
9.2	Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса	84
9.3	Теплоёмкость газа с межмолекулярным взаимодействием	85
9.4	Получение соотношения $C_p - C_v$ для газа Ван-дер-Ваальса	86
9.5	Работа и теплота газа Ван-дер-Ваальса	87
9.6	Энтропия газа Ван-дер-Ваальса	88
10	Семинар 10. Фазовые переходы	89
10.1	Расширение газа в пустоту	89
10.2	Изотермы газа Ван-дер-Ваальса. Критические параметры	90
10.3	Правило рычага	92
10.4	Фазовые переходы. Классификация по Эренфесту	94
10.5	Кривая фазового равновесия. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса	97

Семинар 1. Основные понятия теории вероятностей

Для начала поговорим о том, что такое статистическая система. Насколько мы знаем, молекулярная физика и термодинамика имеют дело с системами большого числа частиц, например, идеальным газом.

Такие системы изучаются методами статистической физики, которая оперирует понятиями вероятностей. Понятно, что если бы у нас была система нескольких частиц, то мы могли бы написать для каждой частицы уравнение движения и попробовать решить задачу взаимодействия нескольких частиц. Однако, в случае системы множества частиц, например, газа, – это совершенно бессмысленное занятие. Мы будем рассматривать **статистические системы** – системы, состоящие из большого числа частиц, закономерности которых описываются статистическими законами, но с учетом того, как эта система устроена.

Если система состоит из отдельных частиц, то поведение каждой частицы описывается какими-то величинами. Они, как правило, случайные, и в каждый момент времени значение этих величин разное. Представим идеальный газ, мысленно оставим движение частиц и около каждой молекулы подпишем её 3 ее координаты и 3 компоненты скорости. Каждый набор чисел, приписанный к каждой молекуле называется **микропараметрами** – величинами, которые относятся к каждой отдельной частице системы. Вся картинка, характеризуемая набором этих групп из 6 чисел, задается так называемым **микросостоянием**. Спустя мгновение, все эти величины изменятся в результате столкновения молекул, и возникнет другое микросостояние, но при этом давление, температура и объём газа останутся теми же самыми. *Давление, температура, объем* называются **макропараметрами** статистической системы – они характеризуют систему в целом, но при это формируются значениями микропараметров.

Возвращаясь к мысленному эксперименту, можно понять, что одно и то же макросостояние, которое характеризуется давлением, температурой, объёмом, осуществляется огромным числом микросостояний. Кроме того, согласно основному постулату статистической физики, если термодинамическая система находится в равновесии, то она с равной вероятностью может находиться в одном из доступных микросостояний. То есть все микросостояния системы равновероятны. Таким образом, мы ввели параметры: Γ_0 – полное число доступных микросостояний, Γ – термодинамическое вероятности. **Термодинамическая вероятность** – это число микросостояний системы, посредством которых реализуется данное макросостояние системы. Тогда

возникает вопрос: термодинамическая вероятность это огромное число, а мы при-
выкли к вероятности, которая нормирована на единицу, так называемой частотной
вероятности, тогда какая же между ними связь? Частотная вероятность макрососто-
яния:

$$\mathcal{P} = \frac{\Gamma}{\Gamma_0},$$

то есть число способов, которым осуществляется данное макросостояние, к полному
числу способов, которыми могут осуществляться какие-либо состояния в системе.

Приведённый мысленный эксперимент является не совсем удачным примером с
точки зрения понимания, потому что молекул много и как бы мы не хотели, мы все
равно не сможем осуществить такой мысленный эксперимент, так как нам трудно
охватить сознанием сразу много объектов. Поэтому рассмотрим систему не очень
большого числа частиц, которую можно описать вручную.

Биномиальное распределение

Задача 1. Рассмотрим $n = 4$ монетки и представим, что мы одновременно
подбрасываем их. Требуется найти вероятность выпадения m решек при броске.

Каждая монета может находиться в одном из двух состояний: O – орёл, P –
решка. Понятно, что вероятность выпадения орла и решки при каждом бросании
одинаковы и равны $\frac{1}{2}$. Переберём все возможные варианты, нарисуем следующую
табличку:

$N_{\text{микросост.}}$ – это набор параметров, характеризующих каждую частицу в отдель-
ности. Тогда во второй колонке таблицы доступные микросостояния мы будем их
перебирать. Для $N_{\text{микросост.}} = 1$ на всех монетках выпал орёл, то есть $OOOO$ – это
тот самый расклад параметров, который характеризует каждую частицу в отдель-
ности. В данном случае частица – это монетка, а параметр – либо орёл, либо решка.
Состояние системы, при котором будет m решек, будет являться макропараметром,
характеризующим систему в целом и $m = 0$ для данного $N_{\text{микросост.}}$. Тогда термоди-
намическая вероятность – это число микросостояний, посредством которых может
осуществиться данное макросостояние. Данное макросостояние осуществляется то-
гда, когда решек 0. Понятно, что из всех ситуаций $m = 0$ при одном единственном
исходе, поэтому термодинамическая вероятность равна 1.

Теперь рассмотрим макросостояние, в котором выпадает одна решка (см. Таблицу
1.1). Значение макропараметра $m = 1$ осуществляется 4 микросостояниями, следова-
тельно значение термодинамической вероятности равно 4.

$N_{\text{микросост.}}$	доступные микросост.	m	Т/д вероятность	\mathcal{P}
1	ОООО	0	1	$\frac{1}{16}$
2	РООО	1	4	$\frac{4}{16}$
3	ОРОО			
4	ООРО			
5	ОООР			
6	РРОО	2	6	$\frac{6}{16}$
7	РОРО			
8	РООР			
9	ОРОР			
10	ООРР			
11	ОРРО			
12	РРРО	3	4	$\frac{4}{16}$
13	РРОР			
14	РОРР			
15	ОРРР			
16	РРРР	4	1	$\frac{1}{16}$

Таблица 1.1. Таблица состояний

Далее рассмотрим ситуацию, когда число решек $m = 2$, $m = 3$ и $m = 4$ по тому же принципу (см. Таблицу 1.1). Таким образом мы смогли посмотреть на систему не очень большого числа частиц, пусть и не термодинамическую, зато которую можно пересчитать вручную.

Итак m – количество выпадающих решек, а термодинамическая вероятность – это число микросостояний, посредством которых реализуется данное макросостояние. Тогда в 5-й колонке напишем частотную вероятность, которая будет являться отношением термодинамической вероятности к полному доступному числу микросостояний. Мы вручную пересчитали, что всего доступных микросостояний у системы 16 штук, тогда получается, что вероятности макросостояний с параметрами $m = 0, 1, 2, 3, 4$ (см. Таблицу 1.1).

В итоге получилась таблица (см. Таблицу 1.1) в которой для каждого значения m посчитана вероятность \mathcal{P} , то есть фактически табличное задание вероятности состояния системы с тем или иным значением макропараметра. И таким образом мы пришли к понятию **функции распределения** – это набор чисел, которые дают значение вероятностей того или иного состояния.

Теперь попробуем изобразить при помощи графика зависимость вероятности состояния \mathcal{P} от m . Везде в знаменателе стоит 16, поэтому по вертикальной оси можно откладывать только числители, то есть нормировать на 16 (см.Рис 1.1).

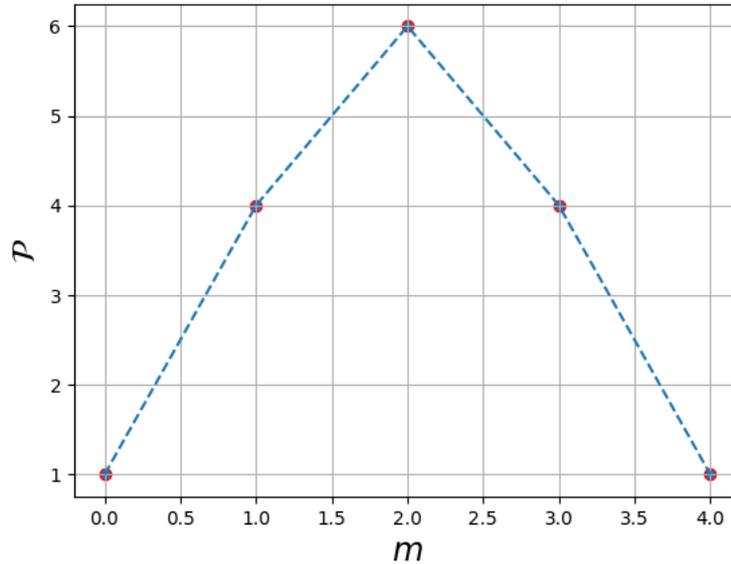


Рис. 1.1. Зависимость $\mathcal{P}(m)$.

Ясно, что это набор точек, а не непрерывная кривая, но для наглядности соединим точки штриховой линией. Видно, что точки лежат на кривой, у которой есть вполне определенный пик при $m = 2$. Такое значение макропараметра, при котором вероятность максимальная называют **наивероятнейшим значением**. Теперь, когда у нас есть набор вероятностей, мы посчитаем среднее значение макропараметра и дисперсию.

Среднее значение макропараметра m :

$$\langle m \rangle = \sum m_i \mathcal{P}_i = 0 * \frac{1}{16} + 1 * \frac{4}{16} + 2 * \frac{6}{16} + 3 * \frac{4}{16} + 4 * \frac{1}{16} = 2$$

Обратим внимание, что здесь среднее значение равно наивероятнейшему. Не всегда бывает так и все зависит от конкретного случая.

Теперь посчитаем дисперсию:

$$\sigma_m^2 = \langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2 = 5 - 4 = 1$$

Для того, чтобы получить дисперсию, нужно посчитать $\langle m^2 \rangle$. Правило точно такое же:

$$\langle m^2 \rangle = \sum m_i^2 \mathcal{P}_i = 0 * \frac{1}{16} + 1^2 * \frac{4}{16} + 2^2 * \frac{6}{16} + 3^2 * \frac{4}{16} + 4^2 * \frac{1}{16} = 5$$

А значит стандартное отклонение от среднего: $\sqrt{\sigma_m} = 1$.

Перейдем от частного случая к общему. Посмотрим на строчку с $m = 3$ в таблице 1.1 и попробуем понять, что за числа стояли в этой строке. Мы фактически получили 4 способа, которыми можно разместить 3 решки по 4 местам. В строке с $m = 4$ было число способов, которыми можно разместить по 4 местам 4 решки и т.д. Таким образом, термодинамические вероятности в данной таблице это и есть число способов, посредством которых можно разместить m объектов по 4 местам, а 4 места это $n = 4$ число частиц в системе. Тогда термодинамическая вероятность – это число способов посредством которых можно разместить нужное число решек по 4 местам и она задается формулой:

$$C_n^m = \frac{n!}{m!(n-m)!}$$

Еще нужно учесть то, что мы рассматривали систему, каждый элемент которой с одинаковой вероятностью находится в состоянии орла и решки. Но дело в том, что не во всех системах это так.

В общем случае имеется система из n элементов, нас интересует вероятность того, что из этих n элементов m элементов находятся в благоприятном состоянии. Если вероятность благоприятного исхода p , а неблагоприятного q , то вероятность того, что при n испытаниях будет m благоприятных исходов даётся следующей общей формулой, которая называется биномиальным распределением:

$$\mathcal{P}(n, m) = \frac{n!}{m!(n-m)!} * p^m * q^{n-m} \quad (1.1)$$

Формула (1.1) применима, когда случайные величины независимы, принимают дискретный ряд значений, испытания идентичны, и их условно можно разделить на две категории: благоприятные испытания и неблагоприятные испытания. Естественно, что в каждой задаче деление на благоприятные и неблагоприятные исходы условное.

Теперь решим несколько задач на применение формулы 1.1.

Задача 2. Устройство состоит из $n = 3$ независимо работающих элементов. Вероятность отказа каждого элемента в опыте равна $p = 0,1$. Составить закон распределения числа отказавших элементов в одном опыте. Найти среднее и стандартное отклонение.

Статистическая система состоит из 3-х элементов. Поскольку нас интересуют отказы элементов, то отказ - благоприятный исход. Итак, 3 элемента, которые являются идентичными, работают независимо друг от друга, и результат испытания можно условно разделить на два исхода: благоприятный и неблагоприятный. Это значит, что

применимо биномиальное распределение. Осталось сказать, что вероятность неблагоприятного исхода $q = 0,9$. Тогда составим формулу вероятности того, что отказало m элементов:

$$\mathcal{P}(3, m) = \frac{3!}{m!(3-m)!} * 0,1^m * 0,9^{3-m}$$

Мы составили закон распределение и понятно, что подставляя сюда различные значения m мы получим вероятность того, что $m = 0$ - ни одного не отказало, $m = 1$ - отказал 1 элемент и т.д. Теперь посчитаем среднее значение отказавших элементов и стандартное отклонение от среднего. Напишем общие формулы, по которым мы будем считать среднее значение и стандартное отклонение.

Среднее значение:

$$\langle m \rangle = np \tag{1.2}$$

где n – это общее число испытаний, а p – это вероятность благоприятного исхода.

Стандартное отклонение:

$$\sigma = \sqrt{npq} \tag{1.3}$$

где n – это общее число испытаний, p – вероятность благоприятного исхода, q – вероятность неблагоприятного исхода.

Тогда, применительно к нашей задаче:

$$\langle m \rangle = np = 3 * 0,1 = 0,3$$

Здесь получается интересная ситуация $\langle m \rangle = 0,3$. Вспомним, что речь шла об элементах, которые включены в схему, а элементов целочисленное количество, поэтому если получилось что $\langle m \rangle = 0,3 \approx 0$ его надо округлить до 0, потому что понятно, что среднее значение отказавших элементов не может быть 0,3.

Тогда стандартное отклонение от среднего:

$$\sigma = \sqrt{npq} = \sqrt{3 * 0,1 * 0,9} = 0,52 \approx 1$$

и понятно, что это значение следует округлить в большую сторону, потому что количество элементов дискретно.

Задача 3. В сосуде находится $N = 12$ молекул идеального газа. Объем сосуда V . Найти среднее значение $\langle m \rangle$ и дисперсию σ_m^2 числа молекул в выделенном объеме $w = \frac{V}{4}$. Найти вероятность обнаружения в таком объеме m молекул.

Нарисуем сосуд (Рис.1.2). Нужный объем w выделен штрихом.

Нас интересует среднее значение числа молекул в таком объеме и вероятность $\mathcal{P}(12, m)$ того, что из 12 молекул m молекул будет обнаружено в рассматриваемом объеме.

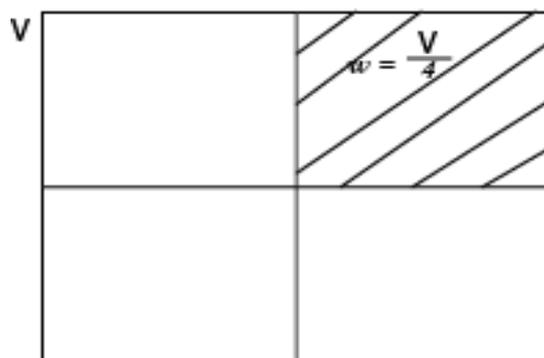


Рис. 1.2. Сосуд объемом V .

Сначала нужно понять, можно ли здесь использовать биномиальное распределение. Случайные величины – координаты молекулы в сосуде. Поскольку нас интересует вероятность попадания в объем w , то все события можно условно разделить на две категории: благоприятные и неблагоприятные. Тогда попадание в объём w – это благоприятный исход, а во все остальное – неблагоприятный. Таким образом вероятность благоприятного исхода равна отношению $p = \frac{w}{V} = \frac{1}{4}$, а неблагоприятного $q = 1 - p = \frac{3}{4}$. Теперь становится ясно, что биномиальное распределение применимо в данной задаче, поэтому запишем его:

$$\mathcal{P}(12, m) = \mathcal{P}(N, m) = \frac{N!}{m!(N - m)!} * p^m * q^{N-m}$$

И остается только подставить те значения, которые нужны по условию задачи:

$$\mathcal{P}(12, m) = \mathcal{P}(N, m) = \frac{12!}{m!(12 - m)!} * p^m * q^{12-m} = \frac{12!}{m!(12 - m)!} * \left(\frac{1}{4}\right)^m * \left(\frac{3}{4}\right)^{12-m}$$

Данной формулой будет определяться то, что m молекул попадут в объем w .

Далее найдем среднее значение числа молекул:

$$\langle m \rangle = Np = 12 * \frac{1}{4} = 3$$

Дисперсию:

$$\sigma_m^2 = Npq = 12 * \frac{1}{4} * \frac{3}{4} = \frac{9}{4}$$

И стандартное отклонение:

$$\sigma_m = \frac{3}{2}$$

И опять стандартное отклонение получилось не совсем хорошее, так как частицы исчисляются целыми штуками.

Распределение Пуассона и распределение Гаусса

У биномиального распределения есть два частных случая, которые реализуются в системе когда число частиц в системе или число испытаний велико. В наших системах велико число частиц, т.е. $N \gg 1$.

Первый частный случай реализуется в ситуации, когда $N \gg 1$, а вероятность благоприятного исхода $p \ll 1$ мала, т.е. мы имеем дело с редкими событиями. Также $Np = const$, в этом случае биномиальное распределение можно заменить непрерывной функцией, которая называется **распределением Пуассона** и описывает вероятность появления m событий:

$$\mathcal{P}(m) = \frac{\langle m \rangle^m}{m!} * e^{-\langle m \rangle} \quad (1.4)$$

Второй частный случай реализуется, когда $N \gg 1$, но известно, что ожидаемая случайная величина находится вблизи среднего значения, т.е. когда $m \approx \langle m \rangle$ или $m = \langle m \rangle \pm \sigma_m$. Кроме того необходимо, чтобы шаг изменения случайной величины $\Delta m \ll \sigma_m$. В этом случае вероятность наблюдения величины m даётся формулой, которая называется **распределением Гаусса**:

$$\mathcal{P}(m) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} * e^{-\frac{(m-\langle m \rangle)^2}{2\sigma^2}} \quad (1.5)$$

Задача 4. Радиоактивный источник испускает α -частицы так, что они регистрируются с частотой $24 \frac{\text{част}}{\text{мин}}$. Найти вероятность того, что будет зарегистрировано m частиц за 10 секунд.

Переведём всё в одни величины:

$$\nu = 24 \frac{\text{част}}{\text{мин}} = 0,4 \frac{\text{част}}{\text{сек}}$$

Сначала необходимо убедиться в том, что здесь можно использовать распределение Пуассона. Рассмотрим интервал в 10 секунд. Одна частица испускается в течении времени:

$$T = \frac{1}{\nu} = \frac{1}{0,4} = 2,5\text{с}$$

Разобьём 10-ти секундный интервал на много величин Δt и выберем Δt такой маленькой, чтобы вероятность зафиксировать в ней частицу была мала. Возьмем $\Delta t = \frac{T}{100} = 0,0025\text{с}$. Тогда за 10 секунд в каждом интервале мы производим испытание по регистрации α -частиц. Всего интервалов: $N = \frac{10}{0,0025} = 400 \gg 1$, поэтому событий много, т.е. первое условие выполнено. Теперь убедимся, что события редкие. Оценим

среднее число наблюдаемых частиц на интервале 10 с с учётом ν : $\langle m \rangle = 4$ частицы. А поскольку распределение Пуассона, к которому мы склоняемся в данной задаче – это частный случай биномиального распределения, то мы помним, что: $\langle m \rangle = Np$. Тогда вероятность благоприятного события $p = \frac{\langle m \rangle}{N} = \frac{4}{400} = 0,01 \ll 1$, т.е. событие редкое.

Запишем снова распределение Пуассона:

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

, где $\langle m \rangle = 4$, а m - это какое-то конкретное число частиц, которое мы хотим получить.

Итак, вероятность наблюдения m частиц будет:

$$\mathcal{P}(m) = \frac{4^m}{m!} * e^{-4}$$

Подзадача к задаче 4. Сравним вероятность зарегистрировать 1 частицу за $\tau_1 = 5$ с и 2 частицы за $\tau_2 = 10$ с

В первом случае $\langle m_1 \rangle = 0,4 * 5 = 2$ част., тогда вероятность зарегистрировать $\langle m \rangle$ частиц:

$$\mathcal{P}(m) = \frac{2^m}{m!} * e^{-2}$$

И тогда вероятность зарегистрировать 1 частицу будет:

$$\mathcal{P}(m) = \frac{2^1}{1!} * e^{-2} = 2e^{-2}$$

Во втором случае $\langle m_2 \rangle = 0,4 * 10 = 4$ част., тогда вероятность зарегистрировать $\langle m \rangle$ частиц:

$$\mathcal{P}(m) = \frac{4^m}{m!} * e^{-4}$$

И тогда вероятность зарегистрировать 2 частицы будет:

$$\mathcal{P}(m) = \frac{4^2}{2!} * e^{-4} = 8e^{-4}$$

Понятно, что вероятность в первом случае больше.

Задача 5. Студентам курса $N = 400$ человек предложили написать тест по физике. Вероятность справиться с тестом $p = \frac{1}{2}$. Считая всех студентов среднестатистическими, определить вероятность того, что с тестом справятся ровно 215 человек.

Покажем, что распределение Гаусса применимо. $N \gg 1$ - система большого числа компонент. Оценим среднее значение $\langle m \rangle = Np = 400 * \frac{1}{2} = 200$. Посчитаем $\sigma = \sqrt{Npq} = \sqrt{400 * \frac{1}{2} * \frac{1}{2}} = 10$. Значение 215 лежит близко к среднему и более того шаг $\Delta m = 1$, т.е. очень маленький и все условия удовлетворяют распределению Гаусса.

Тогда вероятность того, что m студентов напишут тест:

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

Тогда для 215 человек получаем следующее значение:

$$\mathcal{P}(215) = \frac{1}{\sqrt{2 * 3,14 * 10^2}} * e^{-\frac{(215-200)^2}{2 * 100}} = 0,013$$

Семинар 2. Распределение Максвелла. Часть 1

Прежде чем говорить про распределение молекул газа по скоростям, вспомним о том, что такое функция распределения.

На прошлом занятии мы говорили, что функция распределения дискретна, поскольку мы рассматривали случайные величины, которые могут принимать дискретный набор значений. Однако, часто приходится иметь дело со случайными величинами, которые являются непрерывными, например, координата, скорость и т.д.

Непрерывная случайная величина не всегда может принимать конкретное значение, например, 0,5 или 5,1234, потому что после запятой количество знаков может быть каким угодно. Поэтому, для случайной величины x будем говорить о вероятности $d\mathcal{P}(x; x + dx)$ того, что x принимает значения в интервале от $(x; x + dx)$, где dx – малое изменение случайной величины.

Для того, чтобы посчитать эту вероятность, вводится **функция плотности вероятности**: вероятность того, что случайная величина x принимает значение в интервале $(x; x + dx)$, может быть представлена в виде $d\mathcal{P}(x; x + dx) = f(x)dx$. Если мы знаем вид функции $f(x)$, то можем посчитать вероятность того, что случайная величина принимает значение от a до b следующим образом:

$$\mathcal{P}(a; b) = \int_a^b f(x) dx$$

Из физического смысла функции плотности вероятности понятно, что $\int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx = 1$. Это называется *условием нормировки*, которому обязательно должна удовлетворять функция плотности вероятности.

Распределение молекул газа по компоненте скорости.

Скорость молекулы v состоит из 3-х компонент $(v_x; v_y; v_z)$. Понятно, что эти компоненты независимы и являются непрерывными, т.к. скорость – это непрерывная величина, и случайными величинами – потому что молекулы газа находятся в непрерывном хаотическом тепловом движении, и в результате каждая из компонент скорости постоянно претерпевает изменения.

Для того, чтобы научиться считать вероятность, с которой молекула газа имеет значение скорости, заключенное в каком-то интервале скоростей, нужно ввести в рассмотрение функцию плотности вероятности распределения молекул газа по компоненте скорости.

Вероятность того, что x -компонента скорости молекулы газа лежит в интервале от $(v_x; v_x+dx)$:

$$d\mathcal{P}(v_x; v_x+dx) = \varphi(v_x)dv_x$$

Понятно, что все то же самое работает и с y , и z компонентами скоростей. Пока для определенности будем говорить про x -компоненту. $\varphi(v_x)$ – это функция плотности вероятности распределения молекул газа по x -компоненте скорости, которая имеет вид:

$$\varphi(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} \quad (2.1)$$

Фактически это функция распределения Гаусса. Обратим внимание, что в распределении гаусса в экспоненте стояла случайная величина минус среднее значение в квадрате. Из интуитивных соображение понятно, что среднее значение $\langle v_x \rangle = 0$. График этой функции представлен на (Рис. 2.1).

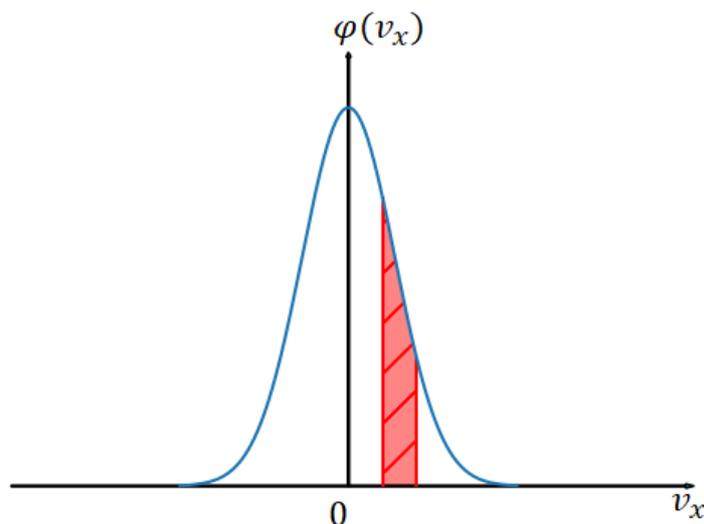


Рис. 2.1. График зависимости $\varphi(v_x)$.

Таким образом, условно будем говорить, что x -компонента скорости может принимать различные значения в пределах $\pm\infty$, однако понятно, что скорость не может быть бесконечной.

Если бы нам потребовалось посчитать вероятность того, что компонента v_x лежит в пределах, отмеченных на (Рис. 2.1), нам нужно было бы посчитать заштрихованную площадь – площадь под кривой, т.е. $\int_{-\infty}^{\infty} \varphi(v_x) dv_x = 1$.

Распределение по модулю скорости.

Все те же самые рассуждения можно провести для y и z компонент скоростей. Тогда что собой должна представлять вероятность $d\mathcal{P}(v; v + dv)$ того, что модуль скорости v лежит в пределах от $(v; v + dv)$? Модуль скорости – это векторная сумма компонент скорости, взятая по модулю, т.е. длина вектора, построенная на этих трех компонентах. Тогда вероятность того, что v лежит в пределах от $(v; v + dv)$ означает, что x -компонента лежит в пределах $(v_x; v_x + dv_x)$, одновременно y -компонента лежит в пределах $(v_y; v_y + dv_y)$ и z -компонента лежит в пределах $(v_z; v_z + dv_z)$. Нарисуем так называемое пространство скоростей (Рис. 2.2)

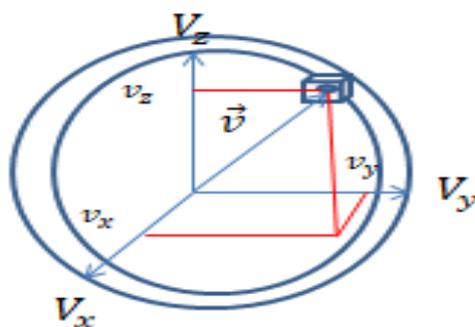


Рис. 2.2. Пространство скоростей.

Точка в пространстве скоростей имеет координаты $(v_x; v_y; v_z)$. Тогда вектор скорости \vec{v} (см. рис 2.2), а его длина – это модуль скорости. Соответственно, если все компоненты скорости лежат в каком-то интервале, то получается, что кончик вектора \vec{v} лежит не в точке, а в кубике, грани которого равны $(dv_x; dv_y; dv_z)$. И из того, что компоненты скорости независимы, следует, что вероятность события $d\mathcal{P}(v; v + dv)$ есть произведение вероятностей того, что x, y, z -компоненты находятся в определенных пределах. Тогда:

$$d\mathcal{P}(v; v + dv) = d\mathcal{P}(v_x; v_x + dv_x) * d\mathcal{P}(v_y; v_y + dv_y) * d\mathcal{P}(v_z; v_z + dv_z)$$

$$d\mathcal{P}(v; v + dv) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} * e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} * e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}} * e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} dv_x dv_y dv_z$$

$$d\mathcal{P}(v; v + dv) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} * e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}} dv_x dv_y dv_z \quad (2.2)$$

Здесь написана вероятность того, что кончик \vec{v} находится в пределах кубика (см. рис 2.2)

Выражение (2.2) преобразуется к виду:

$$d\mathcal{P}(v; v + dv) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} * e^{\frac{-mv^2}{2kT}} dv_x dv_y dv_z$$

Мы сказали, что v такой, что его кончик лежит в кубике, но в действительности \vec{v} может меняться не только по модулю, но и по направлению. \vec{v} меняет свой модуль так, что находится внутри кубика и вращается. Это значит, что вращаясь по всем возможным направлениям, кончик \vec{v} всегда находится где-то всегда в сферическом слое от $(v; v + dv)$ (см. рис. 2.2). Поскольку сферический слой тонкий, то его объем можно записать как площадь сферы $4\pi v^2$ на ее толщину dv . Тогда, если мы учли, что вектор скорости может вращаться по всем направлениям, то:

$$d\mathcal{P}(v; v + dv) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} * e^{\frac{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}} 4\pi v^2 dv \quad (2.3)$$

Тогда функция плотности вероятности Максвелла:

$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} * e^{\frac{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}} 4\pi v^2$$

Изобразим эту функцию графически (см. рис 2.3). Понятно, что v изменяется от 0 до ∞ . Из математического выражения для функции $f(v)$ видно, что как функция скорости она состоит из произведения двух функций быстро убывающей экспоненты и параболы. И понятно, что при $v = 0 - f(v) = 0$, и на бесконечности $f(v) = 0$

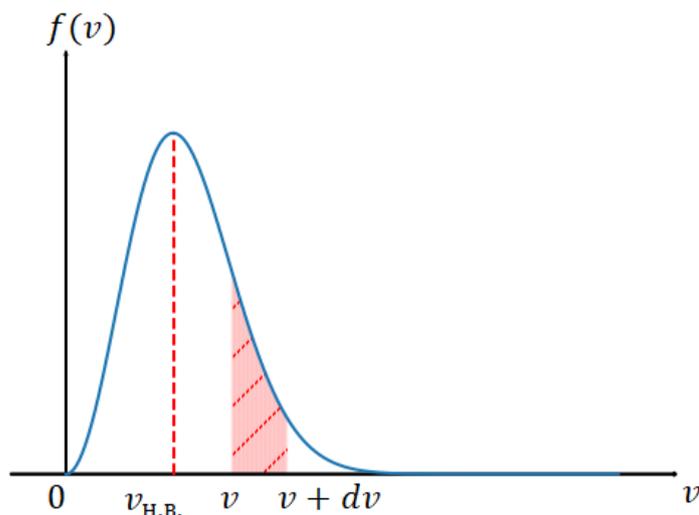


Рис. 2.3. Функция плотности вероятности Максвелла.

Наивероятнейшая скорость.

Как мы видим, функция имеет ярковыраженный хвост и максимум. Если нужно найти вероятность того, что скорость находится где-то в пределах от $(v; v + dv)$, то необходимо посчитать заштрихованную площадь (см. рис 2.3). Скорость, соответствующая пику функции $f(v)$, называется **наивероятнейшей скоростью** $v_{н.в.}$.

Посчитаем наивероятнейшую скорость. $v_{н.в.}$ – соответствует максимуму функции $f(v)$, а чтобы найти максимум, нужно продифференцировать функцию $f(v)$:

$$\frac{d}{dv} \left(4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} * e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \right) = 0$$

Вынося константы за скобки и сокращая на них:

$$2ve^{-\frac{mv^2}{2kT}} + v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \left(-\frac{m}{2kT} 2v \right) = 0$$

Тогда, сокращая все множители, получим:

$$2 = \frac{mv^2}{kT}$$

Поэтому наивероятнейшая скорость:

$$v_{н.в.} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad (2.4)$$

Средняя скорость.

Если известна функция плотности вероятности, то среднее значение случайной величины считается следующим образом:

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v f(v) dv$$

Выпишем полезные интегралы, которые понадобятся нам в дальнейшем:

$$\begin{aligned} I_0 &= \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{\alpha}} \\ I_1 &= \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} x dx = \frac{1}{2\alpha} \\ I_n &= \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} x^n dx = \frac{n-1}{2\alpha} I_{n-2} \end{aligned} \quad (2.5)$$

Итак, начнём вычислять среднюю скорость:

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv$$

Тогда, забывая про константы при интегрировании, обращаясь к полезному интегралу I_n при $n = 3$ и обозначая $\alpha = \frac{m}{2kT}$ посчитаем интеграл:

$$I_3 = \int_0^{\infty} e^{-\alpha v^2} v^3 dv = \frac{3-1}{2\alpha} I_1 = \frac{1}{2(\alpha)^2}$$

Начинаем собирать $\langle v \rangle$:

$$\langle v \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{4(kT)^2}{2m^2}$$

Тогда, сокращая общие множители, получим среднее значение модуля скорости:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (2.6)$$

Получается, что средняя скорость больше наивероятнейшей.

Среднеквадратичная скорость.

Посчитаем среднеквадратичную скорость:

$$v_{\text{СК}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$$

Это еще одна характерная скорость распределения Максвелла.

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv$$

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv$$

Действуем также, как при расчёте средней скорости:

$$I_4 = \frac{3}{2\alpha} I_2 = \frac{3}{2\alpha} * \frac{1}{2\alpha} * \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{\alpha}}$$

$$I_4 = \frac{3\sqrt{\pi}}{8\alpha^2\sqrt{\alpha}}$$

Собирая интеграл для $\langle v^2 \rangle$:

$$\langle v^2 \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right) \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} * \frac{3\sqrt{\pi}(2kT)^2\sqrt{2kT}}{8m^2\sqrt{m}}$$

Тогда выражение для среднеквадратичной скорости:

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{m}$$
$$v_{\text{СК}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad (2.7)$$

Из выражения видно, что среднеквадратичная скорость больше, чем средняя и наименее вероятная.

Расчет относительного числа молекул газа со скоростями в заданном интервале.

Задача. Найти относительное число молекул газа, скорости которых отличаются не более чем на $\delta\eta = 1\%$ от значения наименее вероятной скорости $v_{\text{н.в.}}$.

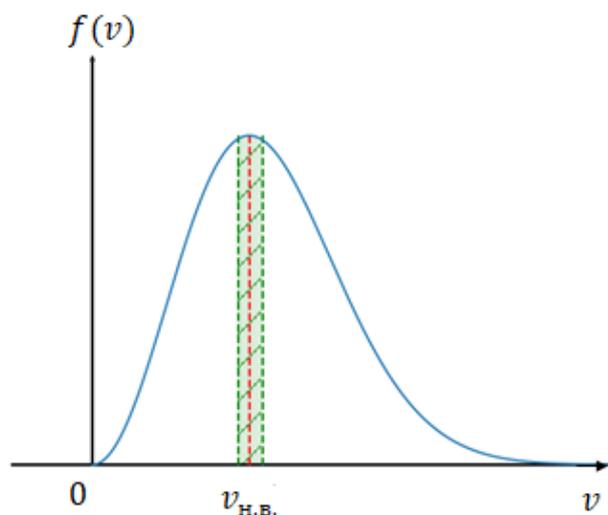


Рис. 2.4. Функция $f(v)$.

Относительное число молекул газа: $\frac{dN}{N}$, N – полное число молекул газа в системе, dN – это та часть молекул, скорости которых отличаются не больше чем на 1% от наименее вероятной скорости. То есть нас интересуют молекулы, скорости которых лежат в заштрихованной области (см. рис. 2.4). Мы говорили, что заштрихованная площадь даёт нам вероятность того, что скорость молекулы лежит в данном интервале. Тогда можно написать:

$$\frac{dN}{N} = d\mathcal{P}(v; v + dv) = f(v)dv$$

Интервал $dv = 0,02v_{\text{н.в.}}$, а $v_{\text{н.в.}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$. Интеграл не берётся, поскольку интервал dv очень мал, и его можно заменить на расчет площади прямоугольника заштрихованной области.

Функция $f(v_{\text{н.в.}})$:

$$f(v_{\text{н.в.}}) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv_{\text{н.в.}}^2}{2kT}} v_{\text{н.в.}}^2$$

Собираем все результаты:

$$\frac{\Delta N}{N} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m2kT}{2kTm}} \frac{2kT}{m} 0,02 \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

Тогда конечное выражение для относительного числа молекул:

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{0,08}{\sqrt{\pi}} e^{-1} = 1,66\%$$

Семинар 3. Распределение Максвелла. Часть 2

В данной лекции мы рассмотрим, какие характерные задачи можно решать, используя распределение Максвелла.

Распределение Максвелла по кинетическим энергиям.

Запишем функцию распределения Максвелла в том виде, в котором получили на прошлой лекции:

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2$$

Это функция распределения молекул по скоростям, а значит можно составить функцию распределения по кинетическим энергиям. Эта функция нужна для того, чтобы считать среднюю кинетическую энергию движения молекул.

***Задача 1.** При помощи распределения функции Максвелла по скоростям найти функцию распределения по кинетическим энергиям $f(\epsilon)$.*

$$f(v)dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv$$

Величина $\frac{mv^2}{2}$ уже является кинетической энергией, так как кинетическая энергия равна:

$$\epsilon = \frac{mv^2}{2} \quad (3.1)$$

Более того, v^2 выражается через кинетическую энергию следующим образом:

$$v^2 = \frac{2\epsilon}{m}$$

Остаётся выразить только dv , то есть вместо $f(v)dv$ нужно написать $f(\epsilon)d\epsilon$. Возьмем в формуле 3.1 дифференциал с двух сторон, получим:

$$d\epsilon = \frac{m}{2} 2v dv$$

Казалось бы, что дифференциал dv , который нам нужен, уже появился, однако в формуле осталось v , поэтому:

$$v = \sqrt{\frac{2\epsilon}{m}}$$

Тогда $d\epsilon$ получится следующим:

$$d\epsilon = m \sqrt{\frac{2\epsilon}{m}} dv$$

Отсюда:

$$dv = \frac{d\varepsilon}{\sqrt{2\varepsilon m}}$$

Осталось написать $f(\varepsilon)d\varepsilon$:

$$f(\varepsilon)d\varepsilon = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \frac{2\varepsilon}{m} \frac{d\varepsilon}{\sqrt{2\varepsilon m}} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \frac{2\sqrt{\varepsilon}}{m\sqrt{2m}} d\varepsilon \quad (3.2)$$

Далее получим $f(\varepsilon)$ **функцию распределения по кинетическим энергиям**:

$$f(\varepsilon) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \frac{2\varepsilon}{m} \frac{d\varepsilon}{\sqrt{2\varepsilon m}} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \frac{2\sqrt{\varepsilon}}{m\sqrt{2m}} \quad (3.3)$$

Видно, что она отличается по виду от функции распределения по скоростям, однако с помощью неё можно посчитать те же характерные величины, что и у распределения Максвелла. Понятно, что у данной функции будет пик, так как у нее есть два конкурирующих фактора: корневая зависимость и экспоненциальная.

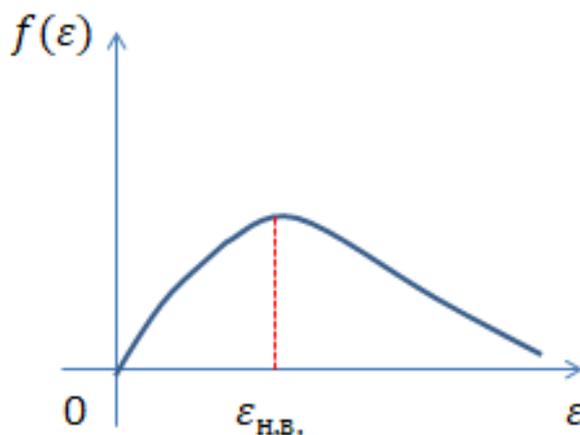


Рис. 3.1. Функция $f(\varepsilon)$.

Пик этой функции соответствует **наивероятнейшему значению энергии $\varepsilon_{н.в.}$** . Найти его можно продифференцировав функцию (3.3). Интересно было бы сравнить значение $\varepsilon_{н.в.}$ с величиной $\frac{mv_{н.в.}^2}{2}$. Обращаясь к формуле 2.4:

$$\frac{mv_{н.в.}^2}{2} = \frac{m2kT}{2m} = kT$$

Аккуратное дифференцирование (3.3) даёт для $\varepsilon_{н.в.}$:

$$\varepsilon_{н.в.} = \frac{kT}{2} \quad (3.4)$$

Отсюда получаем:

$$\varepsilon_{н.в.} \neq \frac{mv_{н.в.}^2}{2}$$

Двумерный случай распределения по скоростям.

Рассмотрим отличную от 3-мерной геометрию. Все рассуждения, которые были проведены относятся к случаю, когда молекулы идеального газа, участвуя в хаотическом движении, движутся таким образом, что они имеют три компоненты скорости.

Можно создать такие условия физического эксперимента, при котором скорости частиц будут направлены в плоскостях, то есть у молекулы будут только две компоненты скорости. Это, например, наблюдается в тонких плёнках, толщина которых сравнима с размером молекулы. В них электроны движутся таким образом, что у них скорости лежат только в плоскости этой плёнки, потому что третьего измерения у нее нет. Тогда нужно строить другую функцию распределения.

Возвращаемся к функции распределения по компоненте скорости:

$$d\mathcal{P}(v_x; v_x + dv_x) = \varphi(v_x)dv_x$$

где $\varphi(v_x)$:

$$\varphi(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}$$

То же самое было сказано про вероятность $d\mathcal{P}(v_y; v_y + dv_y)$:

$$d\mathcal{P}(v_y; v_y + dv_y) = \varphi(v_y)dv_y$$

Поскольку компоненты скоростей по прежнему независимы, то вероятность $d\mathcal{P}(v; v + dv)$ события, состоящего в том, что скорость молекулы лежит в пределах $(v; v + dv)$ – есть произведение вероятностей, тогда:

$$d\mathcal{P}(v; v + dv) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right) e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2)}{2kT}} dv_x dv_y$$

Повторим процедуру, описанную в прошлой лекции, исключив одно измерение. Пространство скоростей будет выглядеть как показано на рис. 3.2. получается, что кончик \vec{v} лежит в заштрихованной области. Но кроме того, что скорость может меняться по модулю, она еще может меняться по направлению, т.е. вращаться по всем возможным углам. То есть кончик вращающегося \vec{v} находится в кольце, площадь которого $2\pi v dv$

Тогда окончательно $d\mathcal{P}(v; v + dv)$:

$$d\mathcal{P}(v; v + dv) = 2\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right) e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v dv \quad (3.5)$$

И мы получили **двумерное распределение** $f_2(v)$:

$$f_2(v) = 2\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right) e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v \quad (3.6)$$

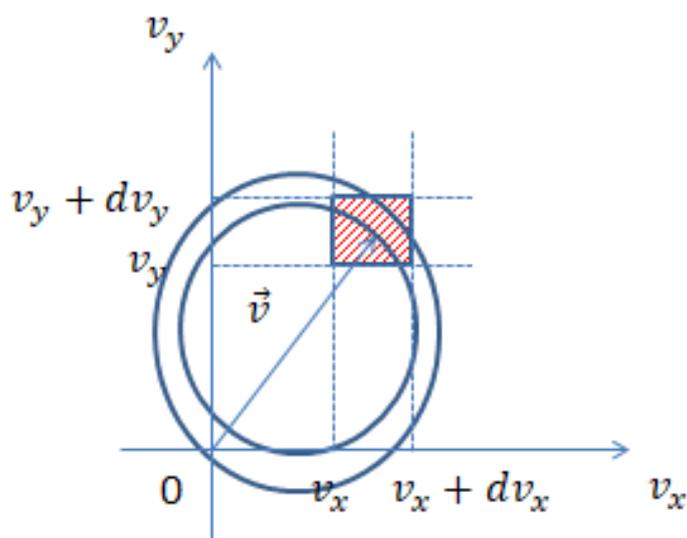


Рис. 3.2. Пространство скоростей в двумерном случае.

У данного распределения можно также определить характерные скорости. Так как принцип расчёта абсолютно такой же, как в трехмерном случае кратко опишем, как должен производиться расчёт только средней скорости $\langle v \rangle$.

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v f_2(v) dv$$

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} \left(\frac{m}{kT} \right) e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv$$

Здесь воспользуемся полезными интегралами 2.5, и, вынося константы за знак интеграла и переобозначая $\alpha = \frac{m}{2kT}$, получим:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{\pi kT}{2m}} \quad (3.7)$$

Вывод основного уравнения МКТ.

Сейчас рассмотрим задачу, которая также может быть решена с использованием распределения Максвелла.

Задача 2. Пусть температура газа T , концентрация молекул газа n и газ находится в некотором сосуде. Определить давление p , которое оказывает газ на стенку сосуда.

Выведем **основное уравнение молекулярно-кинетической теории**. Нарисуем сосуд (см. рис. 3.3), в котором находятся молекулы газа. Будем рассматривать давление на стенку площадью S . Предположим, что молекула, которая движется со скоростью v_x , ударяется о стенку. Поскольку в модели идеального газа предполагается, что удары о стенку абсолютно упругие, то молекула отражается от стенки с такой же по модулю скоростью, но противоположно направленной. В процессе удара молекула передаёт стенке импульс: $2mv_x$ – изменение импульса одной молекулы в результате удара. Поскольку молекула изменила свой импульс, то на нее стенка подействовала силой, и она тоже на стенку подействовала силой. Если собрать все эти силы и поделить на площадь, то узнаем давление газа. Но учтём тот факт, что скорости молекул распределены по Максвеллу, причём по компоненте скорости.

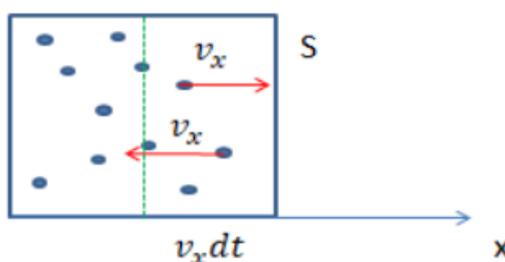


Рис. 3.3. Рисунок к задаче 2.

Помним:

$$d\mathcal{P}(v_x; v_x + dv_x) = \varphi(v_x)dv_x$$

При этом:

$$\frac{dN}{N} = \varphi(v_x)dv_x$$

Однако можно писать не про общее число молекул, а про число молекул в единице объема:

$$\frac{dn}{n} = \varphi(v_x)dv_x$$

Тогда dn – это число молекул в единице объема таких, что их скорости лежат $(v_x; v_x + dv_x)$:

$$dn = n\varphi(v_x)dv_x$$

Рассмотрим интервал времени dt . За время dt до стенки успеют долететь только те молекулы, которые находятся не дальше, чем на расстоянии $v_x dt$, таким образом те молекулы, которые интересны, будут заключены в объёме равном:

$$\Delta V = v_x dt S$$

Тогда число таких молекул будет:

$$dn_1 = n\varphi(v_x)dv_x v_x dt S = n\varphi(v_x)v_x S dv_x dt \quad (3.8)$$

Тогда суммарный импульс, который будет передан:

$$dp'_{\text{сумм}} = 2mv_x n\varphi(v_x)v_x S dv_x dt$$

Это импульс, который передадут молекулы, успевающие долететь до стенки за время dt , скорости которых лежат в пределах $(v_x; v_x + dv_x)$.

Тогда $dp_{\text{сумм}}$ – молекулы, собранные по всем возможным скоростям v_x . А из них интересны только те молекулы, которые летят в сторону стенки, т.е. скорости которых v_x от 0 до ∞ . Тогда их суммарный импульс:

$$dp_{\text{сумм}} = \int_0^{\infty} 2mv_x n\varphi(v_x)v_x S dv_x dt$$

Тогда суммарная сила $F = \frac{\Delta p}{\Delta t}$ – это суммарный импульс, разделенный на Δt , и тогда dt сократится. А давление P – это суммарная сила, разделенная на площадь, следовательно, и S сократиться. Тогда:

$$P = \int_0^{\infty} 2mn\varphi(v_x)v_x^2 dv_x$$

Вспомним, что $\varphi(v_x)$ (см. 2.1) и подставим в интеграл:

$$P = \int_0^{\infty} 2mn \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} v_x^2 dv_x$$

Далее мы видим, что если вынести за знак интеграла константы, то остаётся один из полезных интегралов (2.5), тогда:

$$P = nkT \quad (3.9)$$

Расчёт частоты ударов молекул идеального газа о стенки сосуда.

Задача 3. Найти частоту ударов молекул идеального газа о стенку сосуда.

Рассмотрим такой же сосуд, как в предыдущей задаче (см. рис. 3.3). Частота ударов – это число ударов в единицу времени. Значит промежуток времени, который

будет рассматриваться, $- dt = 1$ с. Поскольку для дальнейших рассуждений более удобно будет рассмотреть стенку единичной площади, пусть $S = 1\text{ м}^2$. То есть фактически нужно найти число молекул, падающих за одну секунду на единицу площади. Используем формулу, выведенную в предыдущей задаче (см. 3.8) – это число молекул, которые долетят до площадки за время dt . Тогда можем записать число молекул, находящихся в данном объёме, при условии $S = 1$, $dt = 1$:

$$dn_1 = n\varphi(v_x)v_x dv_x$$

Это число молекул, падающих на единицу площади в единицу времени, скорости которых лежат в пределах $(v_x; v_x + dv_x)$. Нам нужно пересчитать все молекулы, которые падают на стенку со скоростями, направленными в сторону стенки. Тогда частота ударов о стенку:

$$v = \int_0^{\infty} dn_1 = \int_0^{\infty} n\varphi(v_x)v_x dv_x$$

$$v = \int_0^{\infty} n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} v_x dv_x$$

Далее повторяем то же самое, что и в предыдущей задаче: выносим константы за знак интеграла и обращаем внимание, что под интегралом остался полезный интеграл (2.5). То есть для частоты ударов о стенку получаем:

$$v = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{2kT}{2m} = n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \quad (3.10)$$

Выразим эту величину через $\langle v \rangle$ (2.6) и в итоге получим частоту ударов молекул о единицу площадки в единицу времени:

$$v = \frac{n \langle v \rangle}{4} \quad (3.11)$$

Изменение температуры газа в результате вылета части молекул через малое отверстие.

Задача 5. Найти изменение температуры газа в результате вылета части молекул через малое отверстие.

По условию задачи есть сосуд с газом и с малым отверстием площадью S (см. рис 3.4). В результате хаотического движения периодически случается так, что молекулы, встречаясь с этим отверстием, вылетают. Нужно понять, что происходит с

температурой газа внутри сосуда при вылете молекул в пустоту через малое отверстие.

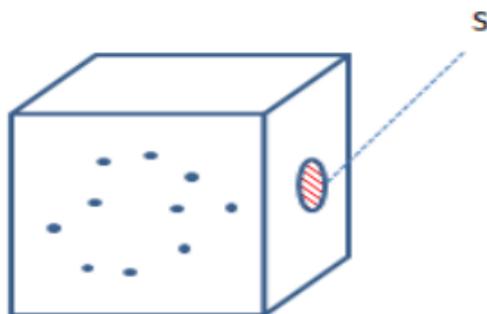


Рис. 3.4. Рисунок к задаче 5.

Внутри сосуда молекулы газа движутся хаотически, средняя кинетическая энергия, приходящаяся на одну молекулу:

$$\langle \epsilon \rangle_{\text{in}} = \frac{3kT}{2}$$

Если бы нам удалось посчитать среднюю энергию, приходящуюся на одну вылетевшую молекулу $\langle \epsilon \rangle_{\text{ex}}$, и сравнить с $\langle \epsilon \rangle_{\text{in}}$, тогда мы смогли бы сделать вывод об изменении температуры. Если энергия $\langle \epsilon \rangle_{\text{ex}}$ оказалась больше, то получилось бы, что газ остывает, т.е. энергия уносится, и наоборот.

Газ вытекает в результате того, что молекулы бьются о стенку, попадают в то место, где отверстие, и вылетают. Таким образом, через отверстие вылетят те молекулы, которые ударяются о площадку S . Вспомним из предыдущей задачи о том, что $\mathbf{v} = \frac{n\langle v \rangle}{4}$, $\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v f(v) dv$, тогда:

$$\mathbf{v} = \int_0^{\infty} \frac{n}{4} v f(v) dv = \int_0^{\infty} d\mathbf{v}$$

Тогда получается, что $d\mathbf{v}$ равна всей конструкции, которая стоит под знаком интеграла:

$$d\mathbf{v} = \frac{n}{4} v f(v) dv$$

Под интегралом стоит частота ударов молекул о стенку таких, что скорость их лежит в пределах от $(v; v + dv)$. Далее говорим, что за единицу времени до площадки долетят такие молекулы, что для них можно записать:

$$dN_{\text{ex}} = S d\mathbf{v}$$

Выходит, что каждая молекула, которая достигла этой площадки, обладает энергией $\epsilon = \frac{mv^2}{2}$ одной молекулы. Тогда уносимая энергия:

$$dE_{\text{ex}} = dN_{\text{ex}}\epsilon$$

Собирая всё:

$$dE_{\text{ex}} = S \frac{n}{4} v f(v) dv \frac{mv^2}{2}$$

Чтобы посчитать полную энергию, уносимую всеми молекулами с разными скоростями, которые за единицу времени покидают сосуд, нужно записать следующий интеграл:

$$E_{\text{ex}} = \int_0^{\infty} dE_{\text{ex}}$$

Чтобы найти среднюю энергию, уносимую всеми вылетевшими за единицу времени молекулами, нужно пересчитать все молекулы $N_{\text{ex}} = \int_0^{\infty} dN_{\text{ex}}$ и всю уносимую энергию поделить на число этих молекул, тогда:

$$\langle \epsilon \rangle_{\text{ex}} = \frac{E_{\text{ex}}}{N_{\text{ex}}}$$

Считаем E_{ex} , вынося константы за знак интеграла и воспользовавшись (2.5):

$$E_{\text{ex}} = \int_0^{\infty} S \frac{n}{4} v f(v) dv \frac{mv^2}{2} = \frac{n \langle v^3 \rangle S}{4}$$

Количество уносимых молекул:

$$N_{\text{ex}} = \int_0^{\infty} S \frac{n}{4} v f(v) dv = \frac{n \langle v \rangle S}{4}$$

Тогда конечное выражение для $\langle \epsilon \rangle_{\text{ex}}$:

$$\langle \epsilon \rangle_{\text{ex}} = 2kT$$

Получилось, что молекулы уносят больше энергии, чем остаётся в сосуде, а значит газ остывает.

Семинар 4. Распределение Больцмана.

Рассмотрим следующую ситуацию: пусть есть пространство (см. рис. 4.1), в котором потенциальное поле $U(x, y, z)$ определенным образом распределено в пространстве. Распределение Больцмана описывает вероятность того, что в окрестности точки (x, y, z) найдется молекула идеального газа:

$$d\mathcal{P}(x, y, z) = A e^{-\frac{U(x, y, z)}{kT}} dx dy dz$$

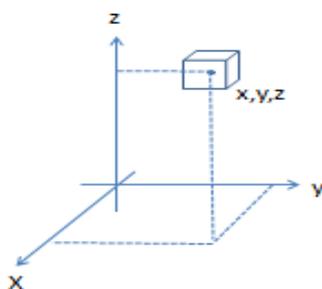


Рис. 4.1. Частица в трехмерном пространстве с координатами (x, y, z) .

В окрестности точки – значит в кубике, стороны которого равны (dx, dy, dz) . Таким образом, распределение Больцмана даёт нам вероятность нахождения частицы в том месте пространства, а A – это нормировочная константа. Понятно, что эта вероятность должна удовлетворять условию нормировки, это значит:

$$\int_V d\mathcal{P}(x, y, z) = 1$$

Из этого условия следует, что константа A зависит от геометрии задачи.

Задача 1. Газ находится в очень высоком вертикальном цилиндрическом сосуде при температуре T . Пусть масса одной молекулы газа m . Найдите зависимость концентрации молекул газа от высоты $n(z)$.

Молекулы идеального газа находятся в поле силы тяжести Земли, то есть потенциальная энергия молекулы в поле Земли mgz , если отсчитывать потенциальную энергию от уровня поверхности Земли, где стоит сосуд. Ось Z направим вертикально вверх и начнём решать задачу, помня о том, что сосуд высокий и потенциальная энергия равна нулю в начале координат (см. рис. 4.2).

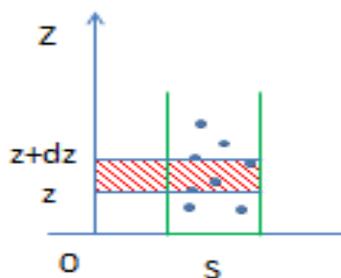


Рис. 4.2. Рисунок к задаче 1.

Запишем распределение Больцмана:

$$d\mathcal{P}(x, y, z) = Ae^{-\frac{mgz}{kT}} dx dy dz$$

Теперь вспомним о том, что это вероятность того, что частица будет обнаружена в окрестности точки с координатами (x, y, z) . Однако, геометрия задачи такова, что количество частиц будет меняться только в зависимости от высоты. Поэтому запишем вероятность того, что частица будет обнаружена в слое $(z; z + dz)$ (см. рис. 4.2):

$$d\mathcal{P}(z, z + dz) = Ae^{-\frac{mgz}{kT}} S dz$$

где S – площадь основания сосуда. Пусть частиц в сосуде N . Тогда, пользуясь частотным определением вероятности, для относительного числа частиц в этом слое можно записать:

$$\frac{dN}{N}(z, z + dz) = Ae^{-\frac{mgz}{kT}} S dz \quad (4.1)$$

Концентрацию получим следующим образом: объем заштрихованного слоя (см. рис. 4.2) – это Sdz , а число частиц в этом слое dN . Тогда, если мы поделим dN на Sdz , то получим концентрацию, возвращаясь к формуле 4.1:

$$\frac{dN(z; z + dz)}{Sdz} = NAe^{-\frac{mgz}{kT}}$$

И в конечном итоге:

$$n(z) = NAe^{-\frac{mgz}{kT}}$$

Константу A определим из условия нормировки. Условие нормировки запишется следующим образом:

$$\int_0^{\infty} Ae^{-\frac{mgz}{kT}} S dz = 1$$

верхний предел интегрирования равен ∞ , потому что в условии задачи сказано, что сосуд очень высокий. Продолжаем интегрирование:

$$\int_0^{\infty} SAe^{-\frac{mgz}{kT}} d\left(\frac{-mgz}{kT}\right) \left(-\frac{kT}{mg}\right) = 1$$

Теперь выносим константы за знак интеграла и получаем следующее:

$$AS\left(-\frac{kT}{mg}\right) e^{-\frac{mgz}{kT}} \Big|_0^{\infty} = 1$$

Отсюда получаем выражение для нормировочной константы A :

$$A = \frac{mg}{SkT} \quad (4.2)$$

Теперь запишем конечное выражение для концентрации $n(z)$:

$$n(z) = N \frac{mg}{SkT} e^{-\frac{mgz}{kT}} \quad (4.3)$$

Давление газа на дно сосуда.

Задача 2. Газ находится в очень высоком вертикальном цилиндрическом сосуде при температуре T . Пусть масса одной молекулы газа m . Найти как измениться давление газа на дно сосуда.

Для начала найдем давление газа, которое связано с концентрацией следующим образом:

$$p = nkT$$

n зависит от z , тогда для давления газа с учетом 4.3 получим:

$$p = N \frac{mg}{SkT} e^{-\frac{mgz}{kT}} kT$$

Сокращая множители, получим:

$$p(z) = N \frac{mg}{S} e^{-\frac{mgz}{kT}} \quad (4.4)$$

Тогда для дна сосуда ($z = 0$):

$$p(0) = \frac{Nmg}{S}$$

Средняя энергия молекулы на данной высоте.

Задача 3. Газ находится в очень высоком вертикальном цилиндрическом сосуде при температуре T . Пусть масса одной молекулы газа m . Найти среднее значение потенциальной энергии молекул $\langle mgz \rangle$.

Запишем распределение Больцмана, поскольку с его помощью мы будем искать среднее значение:

$$d\mathcal{P}(z) = Ae^{-\frac{mgz}{kT}} S dz$$

Тогда среднее значение величины $\langle mgz \rangle$:

$$\langle mgz \rangle = \int_0^{\infty} mgz Ae^{-\frac{mgz}{kT}} S dz$$

Константа A была найдена в задаче 1 (см. 4.2). Для удобства оставим пока что A как есть.

$$\langle mgz \rangle = AS \int_0^{\infty} e^{-\frac{mgz}{kT}} d\left(\frac{-mgz}{kT}\right) (-kT)z = A(-kT)S \int_0^{\infty} e^{-\frac{mgz}{kT}} d\left(\frac{-mgz}{kT}\right) z$$

Этот интеграл берётся по частям, продолжая:

$$\langle mgz \rangle = A(-kT)S \left[e^{-\frac{mgz}{kT}} z \Big|_0^{\infty} - \int_0^{\infty} e^{-\frac{mgz}{kT}} dz \right]$$

Первое слагаемое в квадратных скобках равно 0. Тогда с учётом этого продолжаем:

$$\langle mgz \rangle = A(kT)S \int_0^{\infty} e^{-\frac{mgz}{kT}} dz = AkTS \int_0^{\infty} e^{-\frac{mgz}{kT}} d\left(\frac{-mgz}{kT}\right) \left(\frac{-kT}{mg}\right) = A(kT)S \left(\frac{-kT}{mg}\right) e^{-\frac{mgz}{kT}} \Big|_0^{\infty}$$

Соответственно, учитывая выражение для константы A (см. 4.2), получаем:

$$\langle mgz \rangle = \frac{mgkT}{kTS} \frac{kT}{mg} S = kT \quad (4.5)$$

Тогда получается, что средняя энергия равна kT и не зависит ни от каких параметров, кроме температуры.

Изменение концентрации на данной высоте при изменении температуры.

Задача 4. В очень высоком цилиндрическом сосуде находится идеальный газ. Температуру увеличили в η раз. Найти на какой высоте концентрация молекул осталась прежней.

Запишем выражение для концентрации молекул:

$$n(z) = \frac{mgN}{SkT} e^{-\frac{mgz}{kT}} \quad (4.6)$$

При увеличении температуры от ηT концентрация изменилась следующим образом:

$$n'(z) = \frac{mgN}{Sk\eta T} e^{-\frac{mgz}{k\eta T}}$$

Известно, что есть высота, на которой эта концентрация останется прежней. Найдём ее, приравнявая две концентрации:

$$n(z) = n'(z)$$

Подставляя значения:

$$\frac{mgN}{SkT} e^{-\frac{mgz}{kT}} = \frac{mgN}{Sk\eta T} e^{-\frac{mgz}{k\eta T}}$$

Сокращая общие множители получим:

$$\eta e^{-\frac{mgz}{kT}} = e^{-\frac{mgz}{k\eta T}}$$

Переносим экспоненты в одну сторону и получаем:

$$\eta = e^{-\frac{mgz}{k\eta T} + \frac{mgz}{kT}} = e^{\frac{mgz}{kT} (1 - \frac{1}{\eta})}$$

Теперь логарифмируя обе части получим:

$$\ln \eta = \frac{mgz}{kT} \left(\frac{\eta - 1}{\eta} \right)$$

Выражая z получим на какой высоте концентрация осталась прежней:

$$z = \frac{kT\eta \ln \eta}{mg(\eta - 1)}$$

Однако, m – это масса молекулы, и если доводить задачу до числа, то m – считать неудобно. Удобнее взять μ . Поэтому преобразуем выражение, умножив числитель и знаменатель на N_A :

$$z = \frac{RT\eta \ln \eta}{(\eta - 1)} \quad (4.7)$$

Теперь перейдём к другому типу задач, где в роли потенциала будет не потенциал силы тяжести.

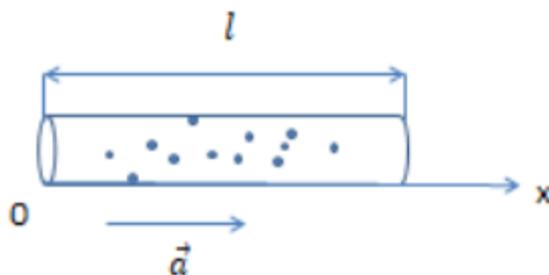


Рис. 4.3. Рисунок к задаче 5.

Движущаяся трубка с газом

Задача 5. В запаянной с двух концов горизонтальной трубке находится идеальный газ. Трубку приводят в движение с ускорением \vec{a} (см. рис. 4.3). Трубка имеет длину l . Найти такое ускорение a , при котором концентрация молекул на концах трубки отличается в η раз.

В начале лекции мы писали распределение Больцмана в следующем виде:

$$\frac{dN}{N} = A e^{-\frac{U(x,y,z)}{kT}} dx dy dz$$

Пусть рассматриваются две точки пространства x_0 и x , и пусть известно, что в окрестности точки x_0 :

$$\frac{dN}{N} = A e^{-\frac{U(x_0,y_0,z_0)}{kT}} dx_0 dy_0 dz_0$$

Тогда поделим dN на элементарный объем $dx dy dz$ и для точки x получим:

$$\frac{n(x,y,z)}{N} = A e^{-\frac{U(x,y,z)}{kT}} \quad (4.8)$$

Прделаем то же самое для другой точки пространства:

$$\frac{n(x_0,y_0,z_0)}{N} = A e^{-\frac{U(x_0,y_0,z_0)}{kT}} \quad (4.9)$$

Т.е. если про точку пространства известно, что потенциальная энергия $U(x_0, y_0, z_0)$ в ней равна 0, то концентрация в этой точке пространства n_0

Поделим 4.8 на 4.9:

$$n(x,y,z) = n_0 e^{-\frac{U(x,y,z)}{kT}}$$

Т.е. если про одну точку пространства что-то известно, то про другую точку пространства можно написать такую формулу.

В рамках нашей задачи сделаем то же самое. Направим ось x вправо вдоль трубки (см. рис. 4.3). Тогда выражение для n с учётом одномерности случая примет вид:

$$n = n_0 e^{-\frac{U(x)}{kT}}$$

Если трубку с газом двигать вправо, то концентрация с левого конца будет больше, чем с правого. Т.е. условие будет следующим:

$$\frac{n(0)}{n(l)} = \eta$$

Молекулы около левого торца трубки скапливаются за счёт переносной силы инерции, которые возникают при поступательном движении трубки с ускорением \vec{a} . В данном случае переносная сила инерции равна по модулю $|\vec{F}_{ин}| = |m\vec{a}|$ и направлена противоположно ускорению \vec{a} . Согласно принципу эквивалентности силы инерции и гравитационная сила локально неразличимы. Т.е. ситуация будет абсолютно такая же, как в случае поля силы тяжести. Отсюда распределение концентрации будет иметь вид:

$$n = n_0 e^{-\frac{max}{kT}}$$

Далее получается:

$$\begin{cases} n(0) = n_0 \\ n(l) = n_0 e^{-\frac{mal}{kT}} \end{cases}$$

И из этих выражений следует, что:

$$\frac{n_0}{n_0 e^{-\frac{mal}{kT}}} = \eta$$

Далее логарифмируем с обеих сторон и получаем:

$$\frac{mal}{kT} = \ln \eta$$

И для ускорения трубки в конечном итоге получаем следующую величину:

$$a = \frac{kT \ln \eta}{ml} \quad (4.10)$$

Вращающийся цилиндр с газом.

Переносная сила инерции может возникать не только при поступательном движении системы отсчёта, но и при вращательном. Поэтому рассмотрим вращающуюся неинерциальную систему отсчёта.

Задача 6. Пусть есть цилиндрический сосуд, заполненный идеальным газом, который вращается вокруг своей оси с угловой скоростью ω (см. рис 4.4). Температура идеального газа T , масса одной молекулы m . Найти с какой угловой скоростью

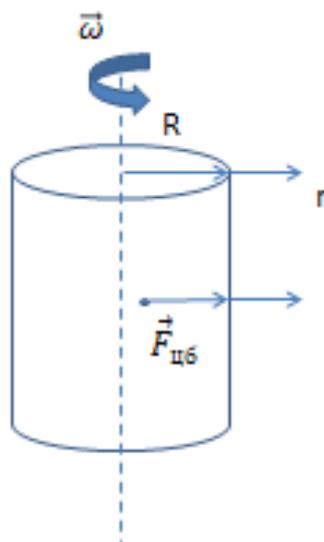


Рис. 4.4. Рисунок к задаче 6.

должен вращаться сосуд, чтобы концентрация частиц на оси и около радиуса R отличалась в η раз.

Рассмотрим распределение концентрации молекул в сосуде. Выбираем радиальную ось и направляем вдоль радиуса (см. рис. 4.4). Тогда напишем зависимость концентрации от координаты r :

$$n = n_0 e^{-\frac{U(r)}{kT}}$$

В процессе вращения с угловой скоростью ω на частицы действует центробежная сила инерции, направленная вдоль r (см. рис. 4.4), под действием которой происходит перераспределение концентрации в сосуде. Вспомним, как записывается центробежная сила $F_{цб}$:

$$F_{цб} = m\omega^2 r$$

Вспоминаем, что сила связана с потенциальной энергией следующим соотношением:

$$\vec{F} = -gradU$$

Поэтому можно написать для F :

$$F = -\frac{dU}{dr}$$

Следовательно, для dU получаем выражение:

$$dU = -Fdr$$

И тогда:

$$U = -\int F(r)dr = -\int m\omega^2 r dr = \frac{-m\omega^2 r^2}{2} + C$$

Константа C определяется нормировкой, то есть тем, где выбирается ноль потенциальной энергии. Ноль потенциальной энергии выберем на оси цилиндра, тогда $U(0) = 0$, а следовательно и $C = 0$. В итоге получилось:

$$U(r) = -\frac{m\omega^2 r^2}{2}$$

Теперь осталось составить выражение для концентрации $n(r)$:

$$n(r) = n_0 e^{\frac{m\omega^2 r^2}{2kT}} \quad (4.11)$$

Тогда, возвращаясь к вопросу задачи, и учитывая, что $n(R) = \eta n(0)$:

$$n_0 e^{\frac{m\omega^2 R^2}{2kT}} = \eta n_0$$

Далее логарифмируя правую и левую части получим:

$$\frac{m\omega^2 R^2}{2kT} = \ln \eta$$

И из этого выражения находим угловую скорость:

$$\omega = \sqrt{\frac{2kT \ln \eta}{mR^2}} \quad (4.12)$$

Далее задачу можно немного усложнить. Предположим, что в цилиндре вместо молекул идеального газа были взвешенные частицы плотностью ρ . Пусть частицы были в жидкости с плотностью ρ_0 .

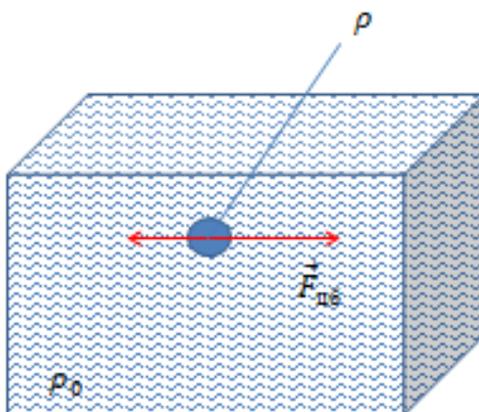


Рис. 4.5. Частицы, взвешенные в жидкости.

В таком случае на частицу продолжает действовать центробежная сила инерции $F_{цб} = m\omega^2 r = \rho V \omega^2 r$ (см. рис. 4.5), но еще возникает сила Архимеда, которая

представляет собой равнодействующую сил давления со стороны жидкости, действующую на частицу, и которая направлена противоположно центробежной силе инерции. Она равна $F_{\text{арх}^*} = \rho_0 \omega^2 r V$

Тогда получается, что равнодействующая сила, действующая на частицу:

$$F_{\text{равн}} = (\rho - \rho_0) \omega^2 r V$$

Остаётся определить $U(r)$ и найти распределение концентрации:

$$n(r) = n_0 e^{\frac{(\rho - \rho_0) \omega^2 r^2 V}{2kT}}$$

Семинар 5. Явления переноса.

Всего будут рассматриваться три явления переноса: **теплопроводность**, **вязкость**, **диффузия**. Уравнения для всех этих трёх явлений переноса записываются совершенно одинаково. Кроме того, коэффициенты переноса, которые входят в эти уравнения, также записываются похожим образом.

Коэффициенты переноса

Для начала поговорим о **теплопроводности**. Пусть в пространстве есть два объекта, например, две стенки, у которых будет разная температура T_1 и T_2 . Если эти температуры не равны друг другу, то начнётся перенос теплоты от более горячего объекта к более холодному. Если $T_1 \neq T_2$, то вдоль оси x температура будет изменяться от T_1 до T_2 (см. рис. 5.1).

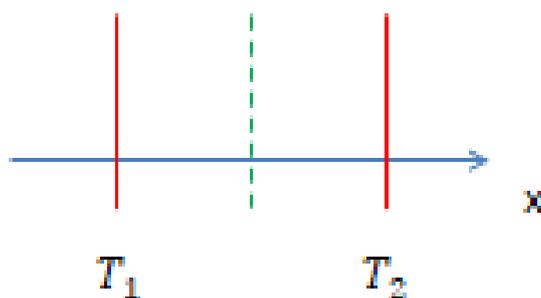


Рис. 5.1. Рисунок к явлению теплопроводности.

Возникнет так называемый градиент температуры – это вектор, который показывает направление наибольшего возрастания функции, т.е. если $T_2 > T_1$, то температура будет увеличиваться вдоль оси x и градиент будет направлен вдоль оси x . При этом теплота будет переноситься в другую сторону. Переносчиками теплоты являются молекулы, которые в результате своего движения передают энергию (в данном случае теплоту), и возникает так называемый **поток теплоты**. Через воображаемую площадку, перпендикулярную стенкам (отмечена штрихом на рис. 5.1) за одну секунду переносится определенное количество теплоты. Если взять площадку единичной площади, то количество теплоты, которое переносится через нее за одну секунду, называется **плотностью потока теплоты** I_q :

$$I_q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \quad (5.1)$$

где λ – коэффициент переноса, в данном случае коэффициент теплопроводности, $\frac{\partial T}{\partial x}$ – градиент температуры вдоль оси x . Знак “–” показывает, что теплота будет переноситься в сторону, противоположную градиенту температуры, т.е. в сторону убывания температуры.

$$\lambda = \frac{1}{3} \rho \langle v \rangle \langle l \rangle c_V \quad (5.2)$$

где ρ – плотность вещества, в котором переносится теплота (в данном случае плотность газа), $\langle v \rangle$ – средняя скорость движения молекул из распределения Максвелла, $\langle l \rangle$ – средняя длина свободного пробега молекулы, c_V – удельная теплоёмкость газа.

Теперь поговорим о **вязкости**. Введём систему координат (см. рис. 5.2). Пусть в пространстве, заполненном газом, находятся два объекта, например, две стенки.

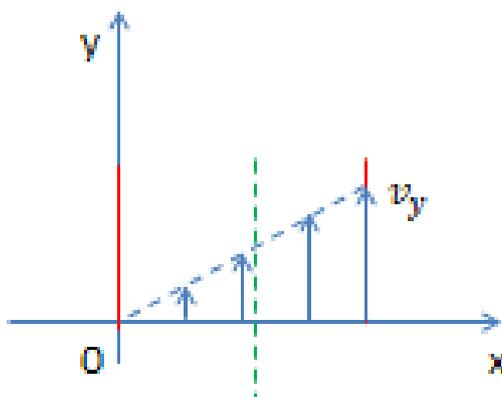


Рис. 5.2. Рисунок к явлению вязкости.

Одна стенка будет покоиться, а другая двигаться в сторону оси y со скоростью v_y . Если пространство между этими стенками заполнено вязким газом, то слои газа, которые непосредственно прилегают к движущейся стенке, будут увлекаться в движение с такой же скоростью v_y . За счёт сил внутреннего трения эти слои газа будут увлекать вслед за собой соседние слои. Они будут двигаться с меньшей скоростью (рис. 5.2), и вдоль оси x возникнет градиент скорости. Поскольку скорость при этом направлена вдоль y , от слоя к слою будет переноситься импульс, в сторону, противоположную градиенту (влево вдоль оси x). Соответственно, импульс переносимый за единицу времени (1 с) через единицу площади (отмечена штрихом см. рис. 5.2) – **плотность потока импульса**:

$$I_{mv_x} = -\eta \frac{\partial v_y}{\partial x}, \quad (5.3)$$

где η – коэффициент вязкости, $\frac{\partial v_y}{\partial x}$ – градиент у-компоненты скорости. Коэффициент вязкости η равен:

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \langle v \rangle \langle l \rangle, \quad (5.4)$$

где коэффициенты обозначают то же, что и в (5.2).

Осталось поговорить о явлении **диффузии**. Пусть в пространстве есть два места, в которых существенно разная концентрация молекул n_1 и n_2 (см. рис. 5.3).

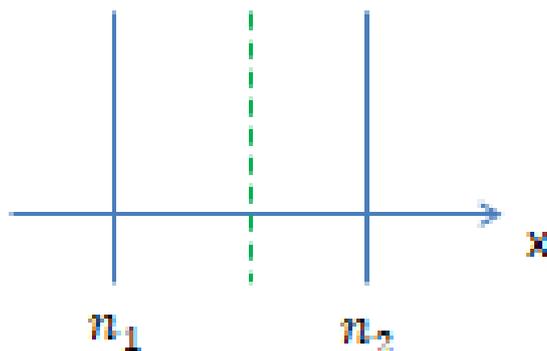


Рис. 5.3. Рисунок к явлению диффузии.

Пусть $n_2 > n_1$, тогда в пространстве возникнет градиент концентрации, направленный в сторону увеличения концентрации. Соответственно, в результате движения молекул концентрация начнет выравниваться, возникнет поток молекул против направления градиента. И тогда возникнет **плотность потока концентрации**, направленная через единичную площадку за единицу времени:

$$I_n = -D \frac{\partial n}{\partial x} \quad (5.5)$$

где D – это коэффициент диффузии, который равен:

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle l \rangle \quad (5.6)$$

где коэффициенты обозначают то же, что и в 5.4.

Уравнение (5.1) – называют уравнением Фурье, (5.3) – уравнением Ньютона, (5.5) – уравнением Фика.

Задача 1. Найти зависимости от температуры T коэффициентов переноса.

Выпишем, что мы знаем о каждой из величин, входящих в уравнение 5.2 для коэффициента переноса. ρ – это плотность, то есть масса всего газа M на объем V :

$$\rho = \frac{M}{V} = \frac{Nm}{V}$$

где N – число всех молекул газа, m – масса одной молекулы. Тогда ρ :

$$\rho = nm$$

Средняя скорость $\langle v \rangle$ из распределения Максвелла:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

Средняя длина свободного пробега $\langle l \rangle$ в рамках модели твердых сфер:

$$\langle l \rangle = \frac{1}{4\pi r_0^2 n}$$

где r_0 – эффективный радиус одной молекулы. Или, если не использовать модель твердых сфер:

$$\langle l \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma n}$$

где σ – это эффективное поперечное сечение молекул. В любом случае $\langle l \rangle$ обратно пропорциональна концентрации.

Для идеального газа удельная теплоёмкость:

$$c_V = \frac{c_\mu}{\mu} = const$$

где c_μ – молярная теплоёмкость, μ – молярная масса.

Теперь соберём коэффициент теплопроводности с учётом всех этих факторов:

$$\lambda = \frac{1}{3} nm \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \frac{1}{\sqrt{2}\sigma n} c_V$$

Концентрация сокращается, а все остальное, кроме \sqrt{T} , является константой, поэтому объединим их все и назовем A , тогда коэффициент теплопроводности зависит от температуры следующим образом:

$$\lambda = A\sqrt{T} \quad (5.7)$$

Теперь задача состоит в том, чтобы определить η , который задается формулой (5.4). В этой формуле по сравнению с (5.2) нет только c_V . Однако c_V итак не зависело от температуры, поэтому с точки зрения зависимости от температуры ничего не изменилось, поэтому получается, что собирая все константы в константу B :

$$\eta = B\sqrt{T} \quad (5.8)$$

Остался вопрос с коэффициентом D , который задается формулой 5.6. Запишем его снова, с учётом всех величин, входящих в данную формулу:

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle l \rangle = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \frac{1}{\sqrt{2}\sigma n}$$

Далее воспользуемся формулой $p = nkT$:

$$D = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \frac{kT}{\sqrt{2}\sigma p}$$

Из переменных остались только T и p , а все остальное – это константы, которую обозначим за C и запишем:

$$D = \frac{CT^{\frac{3}{2}}}{p} \quad (5.9)$$

Задача 2. Как изменятся коэффициенты переноса, если объем газа увеличить в α раз. а) изотермически; б) изобарически.

Если объём газа увеличить изотермически (а). При $T = const$, то (см. формулу 5.7) λ – зависит только от T и не зависит от объема, поэтому $\lambda = const$. То же самое с $\eta = const$ (см. формулу 5.8). А коэффициент D изменится (см. формулу 5.9). Числитель останется тем же самым при изотермическом процессе, а знаменатель изменится. Т.е. было pV , а стало $p'\alpha V$:

$$pV = p'\alpha V$$

То есть получается, что:

$$p' = \frac{p}{\alpha}$$

Отсюда следует, что новый коэффициент D' :

$$D' = \alpha D$$

То есть он увеличится в α раз.

Если объём газа увеличить изобарически ($p = const$). Тогда температура будет непостоянна, а все коэффициенты зависят от температуры. Напишем для изобарного процесса:

$$\frac{T}{V} = \frac{T'}{\alpha V}$$

Откуда следует, что новая температура:

$$T' = \alpha T$$

Тогда для нового коэффициента теплопроводности:

$$\lambda' = \sqrt{\alpha}\lambda$$

Для нового коэффициента вязкости:

$$\eta' = \sqrt{\alpha}\eta$$

И для коэффициента диффузии:

$$D' = \alpha^{\frac{3}{2}}D$$

Теплопроводность.

Задача 3. Пусть есть стержень, торцы которого поддерживаются при температуре T_1 и T_2 ($T_1 > T_2$). И пусть известно про этот стержень, то что его коэффициент теплопроводности не постоянен, а зависит от температуры следующим образом $\lambda = \frac{\alpha}{T}$, где $\alpha = const$. Найдти распределение температуры вдоль торцов стержня $T(x)$.

Рассмотрим воображаемую площадку, которая разрезает стержень в произвольном месте (см. рис 5.4).

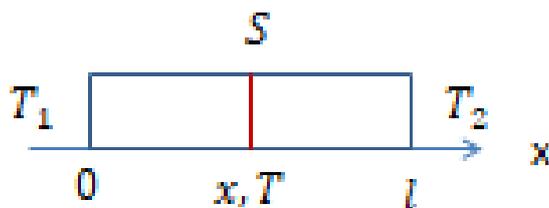


Рис. 5.4. Рисунок к задаче 3.

Тогда через единицу площади этой площадки плотность потока тепла будет определяться уравнением теплопроводности:

$$I_q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \quad (5.10)$$

Тогда через произвольное сечение площади S поток теплоты будет:

$$I_q S = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} S \quad (5.11)$$

Понятно, что поскольку тепло течёт сквозь стержень и нигде не накапливается, то получается, что через любое поперечное сечение величина (5.11) будет постоянна. А поскольку геометрия задачи такова, что сечение $S = const$, то и величина (5.10) тоже будет постоянной.

Назовём постоянной величину $I_q = q_0$ и запишем:

$$q_0 = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}$$

Избавляемся от частной производной и подставляем λ из условия задачи:

$$q_0 = -\frac{\alpha}{T} \frac{dT}{dx} \quad (5.12)$$

Разделяя переменные:

$$\frac{q_0 dx}{\alpha} = -\frac{dT}{T}$$

Теперь проинтегрируем это дифференциальное уравнение по x в пределах от $(0;l)$, а по T от $(T_1;T_2)$ и, внося "–" под знак логарифма, получим:

$$\frac{q_0 l}{\alpha} = \ln \frac{T_1}{T_2}$$

Выразим из этого выражения q_0 :

$$q_0 = \frac{\alpha}{l} \ln \frac{T_1}{T_2}$$

Теперь определим зависимость $T(x)$. Чтобы это сделать проинтегрируем (5.12) в пределах от $(0;x)$, где x - произвольная координата, в месте расположения которой температура T (см. рис. 5.4):

$$\int_0^x \frac{q_0 dx}{\alpha} = -\int_{T_1}^T \frac{dT}{T}$$

Отсюда получаем:

$$\frac{q_0 x}{\alpha} = \ln \frac{T_1}{T}$$

Теперь подставляем q_0 и записываем:

$$\left(\frac{\alpha}{l} \ln \frac{T_1}{T_2} \right) \frac{x}{\alpha} = \ln \frac{T_1}{T}$$

Тогда сокращая общие множители и выражая T :

$$T = T_1 \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{x}{l}}$$

Задача 4. Пусть есть два цилиндра радиусом R_1 и R_2 . Внутренний цилиндр имеет радиус R_1 и температуру T_1 , а внешний цилиндр имеет радиус R_2 и температуру T_2 . Пространство между этими очень длинными коаксиальными цилиндрами заполнено однородным идеальным газом с коэффициентом теплопроводности $\lambda = const$. Температуры цилиндров постоянны и $T_1 > T_2$. Найдите $T(r)$ между цилиндрами.

В данной задаче радиальная симметрия (см. рис. 5.5), поэтому поток тепла определяется следующим образом:

$$I_q = -\lambda \frac{dT}{dr}$$

Рассмотрим в пространстве между цилиндрами какую-то цилиндрическую поверхность радиуса r через эту поверхность проходит поток теплоты (см. рис. 5.5) на единицу длины $l = 1$ м:

$$q_0 = -\lambda \frac{dT}{dr} 2\pi r l \quad (5.13)$$

Аналогично рассуждениям в задаче 3 понимаем, что q_0 величина постоянная.

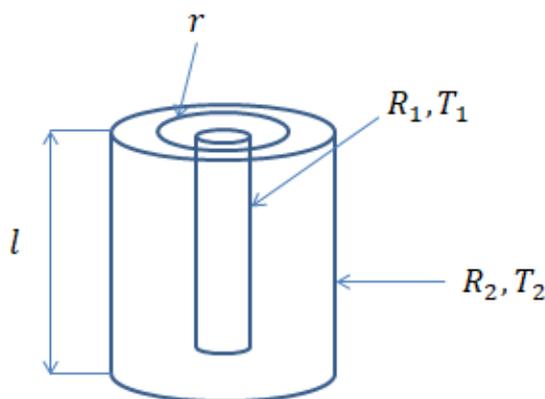


Рис. 5.5. Рисунок к задаче 4.

Далее делим переменные в уравнении (5.13) с учётом $l = 1$:

$$\frac{q_0 dr}{\lambda 2\pi r} = -dT$$

Далее интегрируем это выражение в пределах $(R_1; R_2)$ и в пределах $(T_1; T_2)$ и получаем:

$$\frac{q_0}{2\pi\lambda} \ln \frac{R_2}{R_1} = (T_1 - T_2)$$

Выразим величину q_0 , которая является постоянной:

$$q_0 = \frac{2\pi\lambda(T_1 - T_2)}{\ln \frac{R_2}{R_1}} \quad (5.14)$$

А теперь действуем также, как в задаче 3, только интегрируем уравнение (5.13) в пределах $(R_1; r)$ и в пределах от $(T_1; T)$, получаем:

$$\int_{R_1}^r \frac{q_0 dr}{2\pi\lambda r} = - \int_{T_1}^T dT$$

После интегрирование:

$$\frac{q_0}{2\pi\lambda} \ln \frac{r}{R_1} = (T_1 - T)$$

После подстановки (5.14) и сокращения общих множителей получим выражение для $T(r)$:

$$T = T_1 - \frac{(T_1 - T_2) \ln \frac{r}{R_1}}{\ln \frac{R_2}{R_1}} \quad (5.15)$$

Задача 5. Пусть есть две сферы радиусом R_1 и R_2 . Внутренняя сфера имеет радиус R_1 и температуру T_1 , а внешняя сфера радиус R_2 и температуру T_2 . Пространство между этими сферами заполнено однородным идеальным газом с коэффициентом теплопроводности $\lambda = \text{const}$. Температуры сфер постоянны и $T_1 > T_2$. Найдите $T(r)$ между сферическими слоями.

Обсудим краткое решение задачи, так как эта задача аналогична задаче 4. Запишем плотность потока тепла, переносимого через единицу площади в единицу времени:

$$I_q = -\lambda \frac{dT}{dr}$$

Теперь на расстоянии r от центра выбираем сферу и говорим, что тепло, переносимое через эту сферу, назовём его q_0 будет:

$$q_0 = -\lambda \frac{dT}{dr} 4\pi r^2 \quad (5.16)$$

Далее выясняем, чему равно q_0 , интегрируем уравнение (5.16) в пределах $(R_1; R_2)$ и от $(T_1; T_2)$ и получаем выражение для q_0 :

$$q_0 = \frac{4\pi\lambda(T_2 - T_1)}{\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1}}$$

Далее, после нахождения q_0 , проинтегрируем еще раз уравнение (5.16), но в пределах $(R_1; r)$, где r соответствует какая-то температура T , и получим выражение для $T(r)$:

$$T(r) = T_1 + \frac{(T_2 - T_1) \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{r} \right)}{\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2}}$$

Вязкость

Задача 6. Два одинаковых параллельных диска, оси которых совпадают расположены на расстоянии h друг от друга. Радиус каждого диска R и $R \gg h$. Один диск вращают с небольшой угловой скоростью ω , например, верхний (см. рис. 5.6), а другой диск неподвижен. Найти момент сил трения, действующий на каждый диск, если коэффициент вязкости равен η .

Запишем уравнение для вязкости:

$$I_{mv_x} = -\eta \frac{\partial v_y}{\partial x}$$

Это общий вид уравнения, но он нам сейчас не подходит, нужно записать его в рамках нашей задачи. Во-первых, посмотрим какой импульс переносится и куда. Верхний диск приведен в движение и точка обода диска, имеет скорость (отмечена зеленой стрелкой) (см. рис. 5.6).

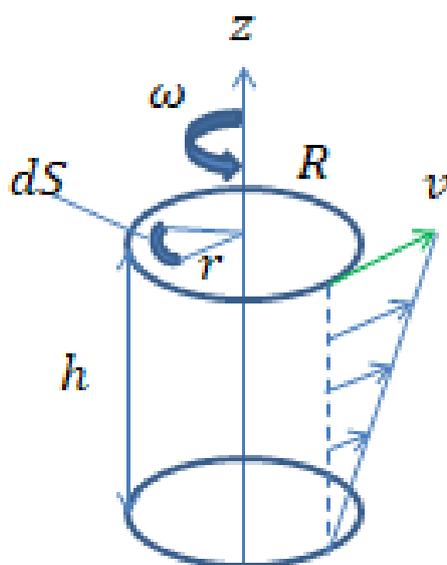


Рис. 5.6. Рисунок к задаче 6.

И, соответственно, по мере продвижения против оси z скорость частиц, находящихся на штрихованной линии (см. рис. 5.6), будет убывать до 0. И на соответствующей точке второго диска скорость будет равна 0. Поэтому в данной задаче скорость будет не $\frac{\partial v_y}{\partial x}$, а $\frac{\partial v}{\partial z}$, т.е.:

$$I_{mv_x} = -\eta \frac{\partial v}{\partial z} \quad (5.17)$$

Плотность потока импульса, переносимого в данном случае вдоль оси z , равна силе внутреннего трения, приходящегося на единицу трущихся поверхностей. То есть величина (5.17) и есть сила внутреннего трения, приходящаяся на единицу площади поверхности. Тогда рассмотрим какой-то элемент площади dS (см. рис. 5.6), который равен:

$$dS = rd\varphi dr$$

Тогда сила трения, действующая на этот элемент площади, равна $dF_{\text{тр}}$. Отсюда момент сил трения:

$$dM_{\text{тр}} = dF_{\text{тр}}r$$

Понятно, что сила трения будет направлена по касательной окружности радиуса r и тогда плечо этой силы будет r .

Такие же площадки находятся на всей окружности радиуса r , поэтому в качестве dS можно написать величину dS' :

$$dS' = 2\pi r dr$$

Тогда момент сил dM' по модулю:

$$dM' = \eta \frac{\partial v}{\partial z} 2\pi r^2 dr$$

В выражении для силы внутреннего трения осталось $\frac{\partial v}{\partial z}$. Обратим внимание, что на промежуточном расстоянии r линейная скорость слоя $v = \omega r$. А на расстоянии h скорость равна 0. Очевидно, что скорость меняется от ωr до 0, поскольку $h \ll R$, а значит предположим, что ωr линейно убывает вдоль h . Тогда можно написать, что:

$$\frac{\partial v}{\partial z} = \frac{\omega r}{h}$$

Тогда для dM' получим:

$$dM' = \eta \frac{\omega r}{h} 2\pi r^2 dr$$

Тогда момент сил трения действующий на весь диск M будет:

$$M = \int_0^R 2\pi\eta \frac{\omega}{h} r^3 dr = \frac{2\pi\eta\omega R^4}{h} \frac{1}{4} = \frac{\pi\eta\omega R^4}{2h}$$

Семинар 6. 1-е начало термодинамики.

1-е начало термодинамики. Уравнение Майера

Прежде чем говорить про теплоёмкость, обсудим 1-е начало термодинамики. Первое начало термодинамики – это фактически закон сохранения энергии в тепловых процессах, который даёт общие закономерности энергетических процессов, происходящих в термодинамической системе. Есть различные способы формулировки первого начала термодинамики. Одна из них звучит так: *бесконечно малое изменение теплоты равно изменению внутренней энергии системы плюс бесконечно малая работа, совершаемая системой*

$$\delta Q = dU + \delta A \quad (6.1)$$

Есть еще другой способ формулировки этого же закона: *изменение внутренней энергии системы равно переданной теплоте плюс работе внешних сил, произведенных над системой*

$$dU = \delta Q + \delta A'$$

При решении задач мы будем пользоваться формулировкой (6.1). Обратим внимание, что в равенстве (6.1) все величины представляют собой бесконечно малое приращение некоторых функций ($\delta Q, dU, \delta A$). Но две бесконечно малые величины ($\delta Q, \delta A$) написаны при помощи символа δ , а бесконечно малое изменение внутренней энергии записано при помощи прямого символа d . Здесь нужно понимать, что есть такие функции, бесконечно малое приращение которых является так называемым полным дифференциалом. Их основное свойство состоит в том, что её изменение будет равно разности значений функции в одной точке и в другой точке, т.е. не будет зависеть от того, в каком процессе она менялась. Такие функции называются **функциями состояния**, т.е. внутренняя энергия – это функция состояния. Теплота и работа не являются такими функциями. У них бесконечно малое приращение не является полными дифференциалами с математической точки зрения, а с физической точки зрения мы должны понимать, что изменение этих величин при переходе системы из одного состояния в другое существенным образом зависит от процесса. Удобнее всего это продемонстрировать на понятии работы. Мы знаем, что работа газа представима в виде (см. рис. 6.1), если он расширился от V_1 до V_2 . Понятно, что существенным будет, если газ расширялся по процессу 1 или по процессу 2 (см. рис. 6.1). Работа, произведенная газом – это площадь под графиком, и понятно, что состояние первое

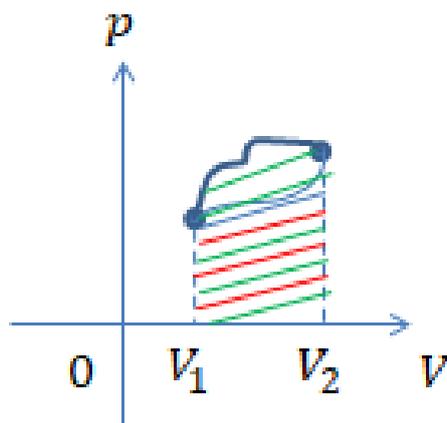


Рис. 6.1. Работа в координатах $P - V$.

и второе может быть одно и тоже, но процесс разный, поэтому работа будет существенно разная.

Теперь введем понятие теплоёмкость системы. **Теплоёмкостью системы** называется величина равная отношению количества теплоты, которое было передано системе к изменению температуры, которое при этом произошло.

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad (6.2)$$

Удельная теплоёмкость – это теплоёмкость деленная на массу, т.е. теплоёмкость одного килограмма вещества. Соответственно, **молярная теплоёмкость** – это теплоёмкость приходящаяся на один моль вещества. Для общности рассмотрим просто теплоёмкость системы и представим ее следующим образом:

$$C = \frac{dU + \delta A}{dT} = \frac{C_V dT + p dV}{dT} = C_V + p \frac{dV}{dT} \quad (6.3)$$

где C_V – теплоёмкость системы при постоянном объеме. Т.е. если необходимо определить теплоёмкость в процессе, нужно составить формулу 6.3 и в зависимости от процесса посчитать слагаемое $p \frac{dV}{dT}$. Кроме того нужно понимать, что есть теплоемкость C_V при постоянном объеме. В качестве термодинамической системы мы рассматриваем идеальный газ, а теплоемкость идеального газа и C_V и C_p зависят от числа степеней свободы этого газа и равны:

$$C_V = \frac{i\nu}{2} R$$

$$C_p = \frac{(i+2)\nu}{2} R$$

где i – количество степеней свободы, ν – количество молей идеального газа. Кроме того нужно помнить про соотношение, когда рассматривается один моль $\nu = 1$ газа

и речь идет про молярные теплоёмкости:

$$C_p - C_V = R$$

Это уравнение называется **уравнением Майера**.

Политропический процесс

Политропический процесс – это процесс, происходящий при постоянной теплоёмкости.

Задача 1. Получить для идеального газа уравнение политропического процесса, т.е. уравнение, в котором теплоёмкость постоянна, если известна эта теплоёмкость C , а также известно C_p и C_V . Также пусть $\nu = 1$ моль, то есть все теплоёмкости будут молярные.

Запишем теплоёмкость:

$$C = C_V + p \frac{dV}{dT} \quad (6.4)$$

Мы знаем, что речь идет про идеальный газ, который подчиняется уравнению Менделеева-Клапейрона, поэтому запишем:

$$pV = RT \quad (6.5)$$

Видим, что переменных слишком много, нужно избавиться от переменной p . Сделать это можно при помощи уравнения (6.5). Напишем p :

$$p = \frac{RT}{V}$$

Подставим это p в (6.4):

$$C - C_V = \frac{RT}{V} \frac{dV}{dT}$$

Сделаем в этом уравнении разделение переменных. Кроме того учтём, что $R = C_p - C_V$, тогда получим:

$$\frac{dT(C - C_V)}{T} = \frac{(C_p - C_V)dV}{V}$$

Теперь $C - C_V$ и $C_p - C_V$ являются константами по условию задачи поэтому перенесём эти константы в одну часть:

$$\frac{C - C_V}{C_p - C_V} \int \frac{dT}{T} = \int \frac{dV}{V}$$

Таким образом, после интегрирования:

$$\frac{C - C_V}{C_p - C_V} \ln T = \ln V + \ln A \quad (6.6)$$

где A – константа интегрирования. Для политропического процесса вводится константа, которая называется **показатель политропы** и записывается в виде:

$$n = \frac{C - C_p}{C - C_V}$$

Чтобы записать уравнение политропического процесса в общепринятой форме нужно комбинацию $\frac{C - C_V}{C_p - C_V}$ представить при помощи n . Попробуем следующую комбинацию:

$$n - 1 = \frac{C - C_p}{C - C_V} - 1 = \frac{C - C_p - C + C_V}{C - C_V} = \frac{C_V - C_p}{C - C_V}$$

Далее видим, что:

$$\frac{C_p - C_V}{C - C_V} = 1 - n \quad (6.7)$$

Преобразуем уравнение (6.6) с помощью (6.7):

$$\ln T = (\ln V)(1 - n) + \ln A'$$

Внося $(1 - n)$ под логарифм получим:

$$\ln T = \ln V^{1-n} + \ln A'$$

Избавляясь от логарифмов:

$$TV^{n-1} = const \quad (6.8)$$

Что и является уравнением политропического процесса, где n - показатель политропы.

Научимся записывать этот процесс не только в (T, V) , но и в других переменных. Для этого есть уравнение (6.5). Если мы хотим выразить уравнение (6.8) в переменных (p, V) :

$$PV^n = const \quad (6.9)$$

На самом деле к политропическим процессам относятся все изопроцессы, которые мы привыкли изучать. Другой вопрос при каком показателе политропы они существуют. Перечислим эти изопроцессы.

Начнём с изобарного процесса $p = const$. Если $p = const$ значит нужно посмотреть на выражение (7.1) и определить чему должно быть равно n , чтобы $p = const$. Для этого V должно быть в нулевой степени, то есть $n = 0$. И теплоёмкость в этом процессе $C = C_p$.

Пусть $T = const$. Для того, чтобы в выражении (6.8) получилось $T = const$, должно быть $n = 1$ и $C = \infty$

Теперь $V = const$. Чтобы $V = const$ либо в выражении (7.1), либо в выражении (6.8) показатель степени должен быть такой большой, чтобы V забило все остальные изменяющие переменные. Тогда получается, что $n = \infty$ и $C = C_V$.

Остался процесс, который не совсем относится к изопротессам – адиабатический, про который запишем:

$$PV^\gamma = const$$

Тогда, сравнивая это выражение с выражением (7.1), видим, что $n = \gamma$ ($\gamma = \frac{C_p}{C_V}$) и $C = 0$

Нахождение теплоёмкости при заданном процессе

Задача 2. Пусть есть идеальный одноатомный газ ($i = 3$), который совершает процесс по закону $p^2V = const$. И пусть $\nu = 1$ моль. Определить молярную теплоёмкость газа C в данном процессе.

Запишем по определению теплоёмкость:

$$C = C_V + p \frac{dV}{dT} \quad (6.10)$$

Газ идеальный, а значит:

$$pV = RT \quad (6.11)$$

Также мы знаем, что:

$$p^2V = const \quad (6.12)$$

С C_V всё ясно:

$$C_V = \frac{i}{2}R = \frac{3R}{2}$$

Основной проблемой данной задачи является нахождение $p \frac{dV}{dT}$. В уравнении (6.12) константу для удобства обозначим A , т.е. $const = A$. Далее из уравнения (6.12) выразим p :

$$p = \sqrt{\frac{A}{V}} \quad (6.13)$$

Для того, чтобы найти $\frac{dV}{dT}$, из уравнения (6.11) напишем:

$$p = \frac{RT}{V}$$

Приравняем полученное давление к выражению (6.13):

$$\frac{\sqrt{A}}{\sqrt{V}} = \frac{RT}{V}$$

Далее запишем следующее:

$$\sqrt{A}\sqrt{V} = RT$$

Теперь переменные T и V связались между собой. Ищем $\frac{dV}{dT}$, взяв дифференциал с двух сторон от полученного выражения:

$$\sqrt{A} \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{V}} dV = R dT$$

Отсюда $\frac{dV}{dT}$:

$$\frac{dV}{dT} = \frac{2R\sqrt{V}}{\sqrt{A}} \quad (6.14)$$

Теперь подставляем (6.14) и (6.13) в (6.10), и тогда получится формула для C :

$$C = \frac{3R}{2} + \frac{\sqrt{A}}{\sqrt{V}} \frac{2R\sqrt{V}}{\sqrt{A}}$$

В итоге:

$$C = \frac{7R}{2} \quad (6.15)$$

Получилась постоянная теплоёмкость, а процесс, который происходит при постоянной теплоёмкости – это политропический процесс, который мы рассмотрели на предыдущем этапе. Но жаль, что мы это увидели только в конце решения данной задачи. Сейчас задача будет состоять в том, чтобы посмотреть, а нельзя ли сразу было узнать, что это политропический процесс. Запишем уравнение политропического процесса в координатах (p, V) :

$$pV^n = const$$

Теперь возьмем процесс (6.12) и извлечём с двух сторон квадратный корень:

$$pV^{\frac{1}{2}} = const$$

Видим, что это действительно политропический процесс, в котором $n = \frac{1}{2}$, а найти нужно теплоёмкость. Тогда запишем:

$$n = \frac{C - C_p}{C - C_V} = \frac{1}{2}$$

Учитывая, что:

$$C_V = \frac{3R}{2}$$

$$C_p = \frac{5R}{2}$$

Запишем следующее:

$$\frac{C - \frac{5R}{2}}{C - \frac{3R}{2}} = \frac{1}{2}$$

Отсюда выразим C и получим:

$$C = \frac{7R}{2}$$

Задача 3. Пусть есть идеальный газ в количестве одного моля $\nu = 1$, который совершает процесс по закону $p = p_0 + \frac{a}{V}$, где $p_0, a = \text{const}$. Найдите теплоёмкость C в этом процессе.

Здесь сразу понятно, что попытка подогнать уравнение процесса под уравнения политропического процесса не пройдет, поэтому запишем:

$$C = C_V + p \frac{dV}{dT} \quad (6.16)$$

Поскольку газ идеальный:

$$pV = RT \quad (6.17)$$

Подставим в (6.17) уравнение процесса:

$$(p_0 + \frac{a}{V})V = RT$$

Отсюда найдем $\frac{dV}{dT}$, продифференцировав с двух сторон данное выражение:

$$p_0 dV = R dT$$

Отсюда следует:

$$\frac{dV}{dT} = \frac{R}{p_0}$$

Тогда теплоёмкость C :

$$C = C_V + (p_0 + \frac{a}{V}) \frac{R}{p_0} = C_V + R + \frac{aR}{p_0 V}$$

И записываем конечную теплоёмкость:

$$C = C_p + \frac{aR}{p_0 V} \quad (6.18)$$

Получение уравнения процесса из заданного уравнения для теплоёмкости

Задача 4. Пусть есть один моль $\nu = 1$ идеального газа, относительно которого известно, что молярная теплоёмкость меняется по закону $C = C_V + \alpha T$, где α - некоторая константа. Найти уравнение процесса.

Запишем всё, что известно:

$$C = C_V + \alpha T$$
$$C = C_V + p \frac{dV}{dT}$$

Из сравнения этих формул понятно, что приравнивать придется αT и $p \frac{dV}{dT}$. Но опять представлены все переменные p, V, T , что неудобно. Избавимся от ненужных переменных при помощи уравнения Менделеева-Клапейрона:

$$pV = RT$$

Приравниваем αT и $p \frac{dV}{dT}$:

$$\alpha T = p \frac{dV}{dT} \quad (6.19)$$

Из уравнения Менделеева-Клапейрона:

$$p = \frac{RT}{V}$$

Подставляем это в (6.19):

$$\alpha T = \frac{RT}{V} \frac{dV}{dT}$$

Разделяя переменные и сокращая общие множители:

$$\alpha dT = \frac{RdV}{V}$$

получилось дифференциальное уравнение для определения процесса. Возьмём от этого выражения неопределенный интеграл, тогда получится:

$$\alpha T = R \ln V + \ln A$$

Полученное уравнение уже является уравнением процесса, однако, перепишем его в стандартном виде:

$$\alpha T = \ln(V^R A)$$

Далее берем экспоненту с двух сторон:

$$e^{\alpha T} = V^R A$$

Изолируя константу, получим:

$$V^R e^{-\alpha T} = \text{const} \quad (6.20)$$

Расчет основных составляющих энергетического баланса при неизвестном процессе

Задача 5. *Есть один моль $\nu = 1$ идеального газа. Известен процесс, который происходит с этим газом $p = aT^\alpha$, где α, a – некоторые константы. Происходит нагревание этого газа на ΔT . Найти основные составляющие энергетического баланса $\Delta Q, \Delta U, \Delta A$.*

Сначала найдем ΔQ . Если определим теплоёмкость, то скорее всего сможем найти и ΔQ , поэтому начать задачу следует с теплоёмкости. Запишем:

$$C = C_V + p \frac{dV}{dT} \quad (6.21)$$

$$p = aT^\alpha \quad (6.22)$$

$$pV = RT \quad (6.23)$$

Опять вопрос заключается в выражении $p \frac{dV}{dT}$. Тогда из (6.23):

$$p = \frac{RT}{V}$$

И приравняем полученное p к (6.22):

$$\frac{RT}{V} = aT^\alpha$$

Сокращая общие множители и дифференцируя с двух сторон:

$$-\frac{R}{V^2}dV = a(\alpha - 1)T^{\alpha-2}dT$$

Далее выразим отсюда $\frac{dV}{dT}$:

$$\frac{dV}{dT} = \frac{aV^2(1 - \alpha)T^{\alpha-2}}{R}$$

Теперь запишем $p \frac{dV}{dT}$ и преобразуем его:

$$p \frac{dV}{dT} = \frac{aT^\alpha aV^2(1 - \alpha)T^{\alpha-2}}{R} = \frac{1 - \alpha}{R} \frac{aT^\alpha aT^{\alpha}V^2}{T^2} = \frac{1 - \alpha}{R} \left(\frac{PV}{T} \right)^2 = \frac{1 - \alpha}{R} R^2 = (1 - \alpha)R$$

Подставляем это в (6.21):

$$C = C_V + (1 - \alpha)R$$

Далее найдём $\Delta Q, \Delta U, \Delta A$ при нагревании на ΔT . Если мы знаем, что $C = const$, значит ΔQ :

$$\Delta Q = C\Delta T = (C_V + (1 - \alpha)R)\Delta T$$

Выражение для ΔU :

$$\Delta U = C_V \Delta T$$

. ΔA – это интеграл:

$$\Delta A = \int_{V_1}^{V_2} p dv$$

При этом дано p от T . Тогда нужно превращать зависимость p от T в зависимость p от V и каким-то образом брать интеграл и решать эту задачу. Задача решаемая, но очень трудоемкая, поэтому вспомним первое начало термодинамики: $\Delta Q = \Delta U + \Delta A$, что избавит нас от необходимости считать этот интеграл. Отсюда получается:

$$\Delta A = C_V \Delta T + (1 - \alpha) R \Delta T - C_V \Delta T = (1 - \alpha) R \Delta T$$

Семинар 7. Энтропия. 2-е начало термодинамики

Второе начало термодинамики

Энтропия возникает при разговоре про 2-е начало термодинамики. Прежде чем решать задачи, напомним, что энтропия – это величина, у которой есть две трактовки. Первая трактовка – **статистическая**:

$$S = k \ln \Gamma \quad (7.1)$$

Формула (7.1) называется формулой Больцмана: *энтропия с точностью до множителя логарифм от термодинамической вероятности*. Т.е. это логарифм от числа микросостояний, по средствам которых реализуется данное макросостояние термодинамической системы. Энтропия – это своего рода мера разупорядоченности системы. Соответственно, чем в системе больше беспорядка, тем она больше. Однако в основном мы будем пользоваться **термодинамической трактовкой энтропии**:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (7.2)$$

где δQ – это элементарное количество теплоты, сообщенное системе, а T – это температура этой системы. Из формулы видно, что бесконечно малое приращение энтропии представляет собой полный дифференциал, несмотря на то, что бесконечно малое приращение теплоты не является полным дифференциалом. Величина, бесконечно малое приращение которой является полным дифференциалом – это функция состояния. Функция состояния – это функция изменение которой зависит только от начального состояния системы и конечного и не зависит от того пути, по которому система перешла из одного состояния в другое. Такие функции еще называют термодинамическими потенциалами.

Из этих определений энтропии вытекают важные свойства энтропии. Первое свойство: энтропия – функция состояния. Второе свойство: энтропия величина аддитивная. Это лучше понятно из статистической трактовки (7.1). Если система состоит из двух подсистем, то энтропия этой системы представляет собой сумму энтропий подсистем. Третье свойство: для замкнутых изолированных систем энтропия либо возрастает, либо остаётся постоянной. Нужно понимать, что при анализе термодинамических систем в основном имеют дело с обратимыми или циклическими процессами. Для обратимых процессов:

$$TdS = dU + \delta A \quad (7.3)$$

фактически мы получили запись первого начала термодинамики, но δQ заменили на TdS . В случае если процесс необратимый:

$$\frac{\delta Q}{T} \leq dS \quad (7.4)$$

Если процесс произвольный, то такое неравенство тоже выполняется.

Расчёт изменения энтропии в термодинамической системе.

Задача 1. Найти изменение энтропии в различных процессах ($\nu = 1$ моль).

Для начала найдем выражение для изменения энтропии, запишем термодинамическое определение энтропии:

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

Далее, не задумываясь пока что о процессе, распишем δQ :

$$dS = \frac{dU + \delta A}{T}$$

Распишем dU и δA . dU – это бесконечно малое приращение энергии и его можно записать как $dU = C_V dT$. А $\delta A = pdV$:

$$dS = \frac{C_V dT + pdV}{T}$$

Тогда в качестве C_V будет молярная теплоёмкость:

$$dS = \frac{C_V dT}{T} + \frac{pdV}{T} \quad (7.5)$$

Можно записать: $pV = RT$ И отсюда выразим p :

$$p = \frac{RT}{V}$$

Тогда в формуле (7.5) будет:

$$dS = \frac{C_V dT}{T} + R \frac{dV}{V} \quad (7.6)$$

Получилось выражение для полного дифференциала энтропии в переменных (T, V) . Таким образом, если стоит задача найти изменение энтропии в процессе, который описывается в переменных (T, V) , тогда после взятия интеграла от выражения (7.10) в пределах от T_0 до T и от V_0 до V получается:

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{V_0}$$

Если процесс изотермический $T = const$, тогда T не изменяется и логарифм, содержащий T , исчезает и остаётся только:

$$\Delta S = R \ln \frac{V}{V_0}$$

Соответственно, если $V = const$, получается что логарифм, содержащий V , равен 0 и тогда:

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T}{T_0}$$

При $p = const$ запишем еще раз:

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{V_0}$$

Если $p = const$ тогда из уравнения Менделеева-Клапейрона:

$$\begin{cases} p_0 V_0 = RT_0 \\ pV = RT \end{cases}$$

Тогда получается, что:

$$\frac{V}{V_0} = \frac{T}{T_0}$$

И можно записать:

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{T}{T_0} = (C_V + R) \ln \frac{T}{T_0} = C_p \ln \frac{T}{T_0}$$

Параметры заданного процесса при максимальной энтропии

Задача 2. Найти изменение энтропии в произвольном обратимом процессе, если известно что газ совершает процесс, описываемый уравнением $p = p_0 - \alpha V$, где $\alpha > 0$ и $p_0 > 0$ и являются константами. Определить при каком значении объема V энтропия максимальна.

Начнем с термодинамического определения энтропии:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + \delta A}{T} = \frac{C_V dT + pdV}{T}$$

Условимся, что пусть всё будет рассматриваться в расчёте на один моль газа:

$$dS = \frac{C_V dT}{T} + \frac{pdV}{T}$$

Получилось три переменные и это неудобно, потому что нам дана функция давления в зависимости от объема. Ясно, что всё надо вести к координатам (p, V) , т.е. сейчас стоит задача избавиться от T и dT . Запишем уравнение Менделеева-Клапейрона:

$$pV = RT$$

Отсюда получаем:

$$\begin{cases} \frac{p}{T} = \frac{R}{V} \\ T = \frac{pV}{R} \end{cases} \quad (7.7)$$

Для того, чтобы найти dT возьмём дифференциал с двух сторон от уравнения Клапейрона-Менделеева:

$$dpV + pdV = RdT \quad (7.8)$$

Теперь подставляем dT из (7.8), T и $\frac{p}{T}$ из (7.7) в выражение для dS и получим:

$$dS = C_V \frac{(dpV + pdV)R}{RpV} + \frac{R}{V}dV$$

Раскроем первое слагаемое:

$$dS = C_V \frac{dp}{p} + C_V \frac{dV}{V} + R \frac{dV}{V}$$

Далее, вынося $\frac{dV}{V}$ за скобку:

$$dS = C_V \frac{dp}{p} + C_p \frac{dV}{V}$$

Всё это делалось для того, чтобы узнать при каком V энтропия максимальна. Тогда подставляя уравнение процесса $p = p_0 - \alpha V$:

$$dS = C_V \frac{-\alpha dV}{p_0 - \alpha V} + C_p \frac{dV}{V}$$

Получилось выражение только в переменной V . Если энтропия максимальна, значит её производная по объёму $\frac{dS}{dV} = 0$, а значит $dS = 0$, т.е:

$$dS = C_V \frac{-\alpha dV}{p_0 - \alpha V} + C_p \frac{dV}{V} = 0$$

Разносим в разные стороны и получаем:

$$C_p \frac{dV}{V} = \frac{C_V \alpha dV}{p_0 - \alpha V}$$

Сокращая dV , остаётся единственная переменная V – объём, при котором энтропия максимальна. Теперь просто выражая отсюда V :

$$V = \frac{C_p p_0}{\alpha(C_p + C_V)} \quad (7.9)$$

Получение уравнения процесса при заданном уравнении для энтропии

Задача 3. Один моль идеального газа совершает процесс, относительно которого известно, что энтропия в нем изменяется по закону $S = aT + C_V \ln T$, где $a > 0$ и равна константе, C_V – молярная теплоемкость при постоянном объёме. Найти $T(V)$ в этом процессе, если известно, что при $V = V_0$ – $T = T_0$

Запишем определение энтропии в переменных (T, V) :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \quad (7.10)$$

Теперь возьмем дифференциал от S из условия задачи:

$$dS = adT + C_V \frac{dT}{T} \quad (7.11)$$

Сравнивая выражения (7.10) и (7.11) получим:

$$adT = R \frac{dV}{V}$$

Берём от этого выражения интеграл с двух сторон в пределах $(T_0; T)$ и $(V_0; V)$:

$$a(T - T_0) = R \ln \frac{V}{V_0}$$

И упрощая выражение:

$$T = T_0 + \frac{R}{a} \ln \frac{V}{V_0} \quad (7.12)$$

Связь энтропии и теплоёмкости

Задача 4. Известно, что при очень низких температурах теплоемкость кристаллов изменяется по закону $C = aT^3$, где $a = \text{const}$. Найти по какому закону меняется энтропия $S(T)$

Нужно понимать, что термодинамика описывает вообще любые термодинамические системы. Сейчас мы рассмотрим термодинамическую систему в виде кристалла. Понятно, что про него нельзя писать никакие закономерности типа уравнения Менделеева-Клайперона, потому что это твердое тело.

Запишем термодинамическое определение энтропии:

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

Теперь нужно написать про теплоемкость. По определению:

$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

Понятно, что из этих двух уравнений нужно выразить δQ :

$$\begin{cases} \delta Q = TdS \\ \delta Q = CdT \end{cases}$$

Приравняем эти два уравнения:

$$TdS = CdT$$

В условии задачи дано выражение для C , запишем:

$$TdS = aT^3dT$$

Сокращая общие множители получим:

$$dS = aT^2dT$$

Далее нужно взять интеграл, и, так как не дано никаких дополнительных условий в задаче, берем неопределенный интеграл:

$$S = \frac{aT^3}{3} + S_0$$

где S_0 – неопределенная константа.

Задача 5. Известно, что в некотором процессе в термодинамической системе T изменяется так, что $T \sim S^n$. Найти связь между теплоемкостью и энтропией $C(S)$

Запишем процесс в понятном виде:

$$T = aS^n$$

где $a = const$. Напишем:

$$\left\{ dS = \frac{\delta Q}{T} C = \frac{\delta Q}{dT} \right.$$

И отсюда получим:

$$\left\{ \delta Q = TdS \delta Q = CdT \right.$$

Следовательно:

$$TdS = CdT$$

Начиная с этого этапа нужно пользоваться тем, что дано в условии $T = aS^n$. Тогда подставим это вместо T , а в качестве dT полный дифференциал от этого выражения:

$$aS^n dS = CanS^{n-1} dS$$

Сокращая общие множители получим:

$$C = \frac{S}{n} \quad (7.13)$$

Изменение энтропии при необратимых процессах

Первая задача будет про **расширение газа в пустоту**.

Задача 6. Пусть есть сосуд, состоящий из двух частей, между которыми есть перегородка. Пусть объёмы этих частей сосуда одинаковые и равны V_0 . С одной стороны от перегородки находится один моль идеального газа, про который все известно. Пусть в определенный момент времени в перегородке открывается отверстие и газ начинает перетекать во второй отсек (процесс Гей-Люссака). Найдите изменение энтропии в этом процессе ΔS .

Газ начинает заполнять все предоставленное ему пространство, соответственно, устремляется в отсек, открывшийся для него. Там была пустота, т.е. вакуум. Рано или поздно газ распределится по всему объему $2V_0$.

Процесс необратимый и если бы мы попытались представить его в виде графика (см. рис. 7.1), в котором V_1 , V_2 и p_1 , p_2 – это начальное и конечное состояние газа (красная точка – начальное состояние, зеленая – конечное). Кривую процесса между этими двумя точками нарисовать нельзя, потому что процесс неизвестен, так как он необратимый.

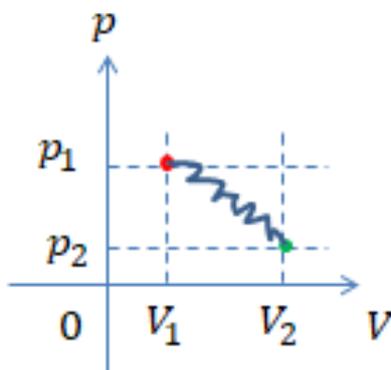


Рис. 7.1. Рисунок к задаче 6.

Первый шаг. В задачах, где рассматривают расширение газа в пустоту, всегда говорят, что система находится в адиабатической оболочке, т.е. теплоизолирована. Если система теплоизолирована, тогда $\Delta Q = 0$. Система не обменивается теплотой с окружающей средой, т.е. первое начало термодинамики:

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

Но если $\Delta Q = 0$, в перегородке открылось отверстие и газ расширяется ничего не перемещая, то $\Delta A = 0$. Это значит, что в этом необратимом процессе:

$$\Delta U = 0$$

А если газ идеальный и внутренняя энергия не изменилась, значит и температура не изменилась: $\Delta T = 0$.

Второй шаг. Энтропия – это функция состояния, поэтому напишем:

$$\Delta S = S(2) - S(1)$$

Третий шаг. Если интересует только начальное и конечное состояние, то заменим необратимый процесс (см. рис. 7.1), например, изотермическим процессом ($\Delta T = 0$), который будет проходить через заданные начальные и конечные точки. Тогда изменение энтропии запишется в виде:

$$\Delta S = S(2) - S(1) = R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{2V_0}{V_0} = R \ln 2$$

Обратим внимание, что значение $R \ln 2 > 0$.

Следующая задача будет про ещё один вид необратимого процесса – **смешивание газов**.

Задача 7. Пусть есть теплоизолированный сосуд, разделённый на две части. Первая часть имеет объём V_1 , а вторая V_2 . В одной части находится идеальный газ массой m_1 и молярной массы μ_1 , а во второй части находится идеальный газ массой m_2 и молярной массы μ_2 . В начальный момент времени по обе стороны перегородок температура и давление одинаковы. В определенный момент времени в перегородке открывается отверстие и газы начинают перемешиваться. Найти изменение энтропии ΔS в результате перемешивания газов.

Первый шаг. Система теплоизолирована $\Delta Q = 0$. Поэтому, когда открыли отверстие в перегородке и газы начали перемешиваться, процесс происходит без совершения работы $\Delta A = 0$. И, поскольку газы идеальные, $\Delta U = 0$, откуда следует, что $\Delta T = 0$.

Второй шаг. Система состоит из двух подсистем (двух газов) и изменение энтропии (в силу свойства аддитивности):

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

где $\Delta S_{1,2}$ – изменение энтропии первого и второго газов.

Третий шаг. Рассмотрим изменение энтропии первого газа ΔS_1 . Поскольку был сделан вывод, что температура не изменится – это значит, что логично заменить необратимый процесс, происходящий с первым газом, изотермическим расширением, так как энтропия – функция состояния. Тогда ΔS_1 :

$$\Delta S_1 = \frac{m_1}{\mu_1} R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1}$$

Теперь для второго газа:

$$\Delta S_2 = \frac{m_2}{\mu_2} R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}$$

Отсюда ΔS :

$$S = \frac{m_1}{\mu_1} R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + \frac{m_2}{\mu_2} R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} \quad (7.14)$$

Следующая задача будет тоже про необратимый процесс – **изменение энтропии при контакте тел.**

Задача 8. Есть два тела, массы и удельные теплоёмкости которых одинаковы и равны m и \bar{C}_p . И пусть одно тело было при температуре T_1 , а другое тело при температуре T_2 и их привели в тепловой контакт в теплоизолированной оболочке. Определить изменение энтропии ΔS в этом процессе.

В результате теплообмена рано или поздно тела приобретут определенную температуру. Соответственно, энтропия системы изменится. Понятно, что процесс необратимый, поэтому написать уравнение процесса не представляется возможным. Система состоит из двух подсистем и изменение энтропии будет представлять собой сумму изменений энтропий одного тела и второго тела, исходя из свойства аддитивности.

Шаг первый. Система теплоизолирована: $\Delta Q = 0$, т.е. теплообмен происходит только между подсистемами $\Delta Q_1 + \Delta Q_2 = 0$. Поскольку теплообмен только между телами – одно тело охлаждается, а другое тело нагревается, и в сумме количество теплоты равно 0. Тогда запишем уравнение теплового баланса:

$$m\bar{C}_p(T^* - T_1) = m\bar{C}_p(T_2 - T^*)$$

где первое (более холодное тело) нагревается до температуры T^* , а второе (более горячее) остывает до температуры T^* . Отсюда выразим T^* :

$$T^* = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

Шаг второй. Второй шаг как в прошлой задаче 7.

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

Шаг третий. Теперь нужно необратимый процесс заменить на известный процесс, который будет проходить через начальное состояние и через конечное состояние каждого тела. Уже понятно, что если процесс происходит при постоянном давлении, следует его заменить на изобарный процесс, в котором изменение энтропии записывается следующим образом (с учётом изменения энтропии каждого тела):

$$\Delta S_1 = m\bar{C}_p \ln \frac{T^*}{T_1}$$

$$\Delta S_2 = m\bar{C}_p \ln \frac{T^*}{T_2}$$

$$\Delta S = m\bar{C}_p \ln \frac{(T^*)^2}{T_1 T_2} = m\bar{C}_p \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{T_1 T_2}$$

Семинар 8. Расчет КПД циклов.

T-S диаграммы и их применение для расчета КПД циклов

Обычно, когда речь шла про расчёт коэффициента полезного действия тепловой машины, был вполне определенный алгоритм, который позволял это сделать. Нужно было нарисовать цикл в координатах (P, V) (см. рис. 8.1).

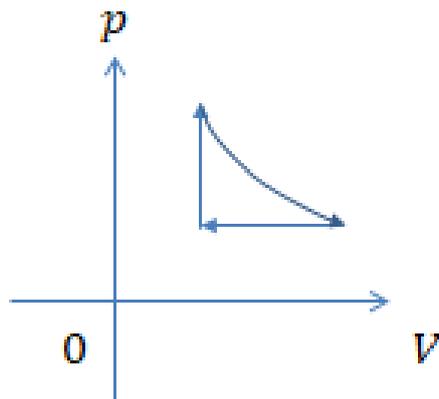


Рис. 8.1. Пояснение к объяснению.

Далее нужно было анализировать количество теплоты, которое подводится или отводится к рабочему телу тепловой машины на каждой веточке цикла и считать коэффициент полезного действия по формуле либо:

$$\eta = \frac{A_{\text{пол}}}{Q_{\text{нагр}}} \quad (8.1)$$

Либо:

$$\eta = 1 - \frac{Q_{\text{хол}}}{Q_{\text{нагр}}} \quad (8.2)$$

где $A_{\text{пол}}$ - полезная работа, производимая в цикле, $Q_{\text{нагр}}$ - теплота нагревателя, $Q_{\text{хол}}$ - теплота холодильника. Если цикл в (P, V) координатах имеет такой вид, что площадь внутри цикла считать не очень удобно, тогда пользовались формулой (8.2), т.е. искали количество теплоты подведенное или отведенное на каждой ветке цикла. Если цикл имеет вид (см. рис. 8.2), когда площадь считать легко, тогда удобнее пользоваться (8.2).

Из определения энтропии следует, что:

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

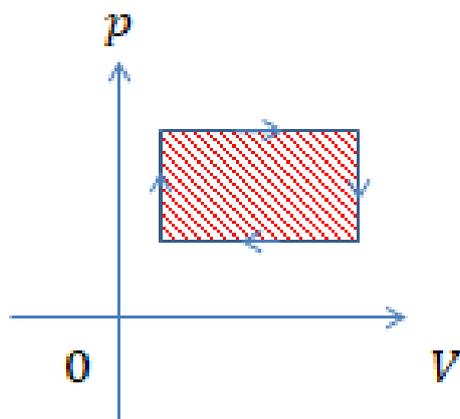


Рис. 8.2. Цикл в координатах (P, V) .

Т.е. если есть процесс, в котором к системе подводится или отводится теплота, то при этом происходит изменение энтропии. Тогда, если был переход системы из состояния (1) в состояние (2), можно написать:

$$\Delta Q_{12} = \int_{(1)}^{(2)} T dS$$

А интеграл – это площадь под графиком T от S . И тогда вместо (P, V) можно ввести координаты (T, S) (см. рис. 8.3).

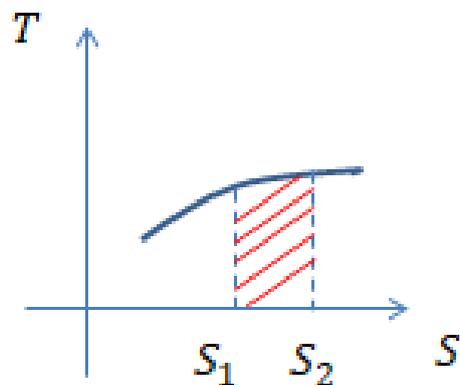


Рис. 8.3. Процесс в координатах (P, V) .

И если в этих координатах происходит процесс, в котором энтропия меняется от S_1 до S_2 , тогда заштрихованная площадь – это количество теплоты, либо подведенная, либо отведенная от системы в процессе. Когда цикл замкнутый можно написать:

$$T dS = dU + \delta A$$

И если речь идёт про замкнутый цикл, значит $dU = 0$ (начало и конец совпадают). И может произойти так, что координаты (T, S) при расчете циклов или КПД окажутся продуктивнее, чем координаты (P, V) .

Цикл Карно и другие примеры

Вспомним, что машину, работающую по циклу Карно, называют идеальной тепловой машиной. Этот цикл обеспечивает максимальный КПД при одних и тех же температурах нагревателя и холодильника. Начнем с (P, V) диаграммы (см. рис. 8.4).

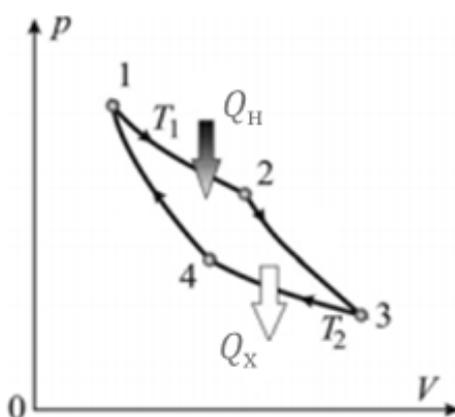


Рис. 8.4. Цикл Карно в координатах (P, V) .

В (P, V) координатах цикл Карно состоит из двух изотерм и адиабат. Одна изотерма имеет температуру T_1 – это более высокая температура (температура нагревателя), вторая T_2 – температура холодильника. Две другие ветви – это адиабаты. Посмотрим, где сообщается количество теплоты тепловой машине, а где отводится. Процесс (1-2) – это изотермическое расширение, которое сопровождается подведением теплоты Q_H . Процесс (2-3) – адиабатический, он не сопровождается теплообменом рабочего тела с тепловыми резервуарами, поэтому здесь не подводится и не отводится теплота. Процесс (3-4) – это изотермическое сжатие, оно сопровождается отведением теплоты к холодильнику $Q_{Хол}$. Процесс (4-1) тоже адиабатический. Вспомним следующее:

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

И если на адиабате не происходит теплообмена с окружающей средой, то $dS = 0$. Это значит, что в адиабатном процессе $S = const$. То есть получается две изотермы, когда

$T = const$ и две адиабаты, на каждой из которых $S = const$. Перерисуем этот цикл в (T, S) координатах (см. рис. 8.5).

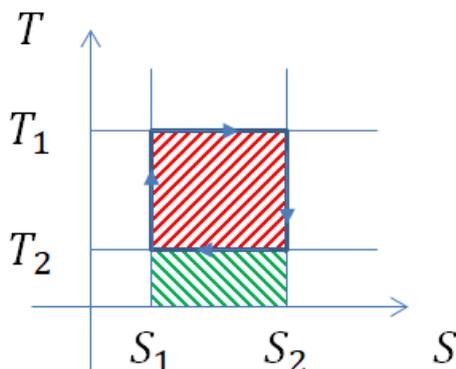


Рис. 8.5. Цикл Карно в координатах (T, S) .

Две изотермы, одна из которых при температуре нагревателя T_1 , а вторая при более низкой температуре холодильника T_2 (см. рис 8.5). Две адиабаты, на каждой из которых своя S . Этот цикл будет представлять собой фигуру прямоугольной формы. Точка 1 соответствует месту пересечения изотермы с температурой T_1 с адиабатой. В процессе (1-2) к системе подводится теплота, т.е. $\delta Q > 0$ и $dS > 0$, а значит в (1-2) на изотерме T_1 происходит увеличение энтропии (см. рис. 8.5). Точка 2 соответствует адиабате, на которой температура падает от T_1 до T_2 (см. рис. 8.5). Посчитаем его КПД:

$$\eta = 1 - \frac{Q_{\text{Хол}}}{Q_{\text{Н}}}$$

Воспользуемся тем, что $dS = \frac{\delta Q}{T}$, отсюда: $\delta Q = TdS$ Поэтому $Q_{\text{Н}}$ – это количество теплоты, соответствующее ветке (1-2):

$$Q_{\text{Н}} = T_1 \Delta S = T_1(S_2 - S_1)$$

А $Q_{\text{Хол}}$:

$$Q_{\text{Хол}} = T_2 \Delta S = T_2(S_2 - S_1)$$

И тогда КПД:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Задача 1. Есть цикл в координатах (T, S) , который выглядит (см. Рис. 8.6). Пусть известно, что $T_2 = nT_1$. Найти КПД тепловой машины, работающей по этому циклу η .

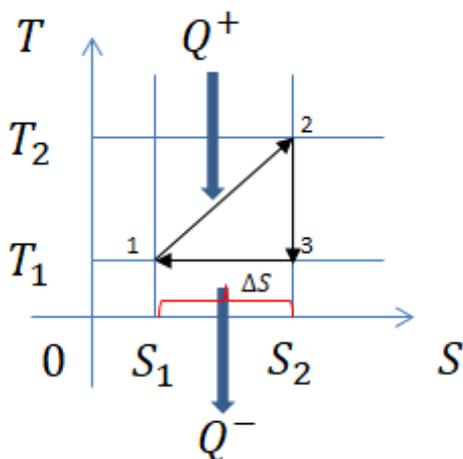


Рис. 8.6. Рисунок к задаче 1.

На ветке (1-2) происходит увеличение энтропии, и если $dS > 0$, значит $\Delta Q > 0$, значит здесь теплота к рабочему телу подводится Q^+ (см. рис. 8.6). На ветке (2-3) энтропия не изменяется, т.е. $dS = 0$, а значит теплота не отводится и не подводится. На ветке (3-1) энтропия уменьшается, т.е. теплота отводится Q^- . Итак, КПД это:

$$\eta = \frac{A}{Q^+} = \frac{Q^+ - Q^-}{Q^+}$$

Можно записать, что:

$$Q^+ = A + Q^-$$

Посчитаем работу, которая будет площадью треугольника (см. рис. 8.6):

$$A = \frac{1}{2} \Delta S (T_2 - T_1) = \frac{1}{2} \Delta S (nT_1 - T_1)$$

А Q^- – это прямоугольник под веткой (3-1) (см. рис. 8.6):

$$Q^- = T_1 \Delta S$$

Тогда:

$$Q^+ = \frac{1}{2} \Delta S T_1 (n - 1) + T_1 \Delta S$$

После преобразований получаем следующее выражение:

$$Q^+ = \frac{1}{2} (n + 1) T_1 \Delta S$$

И отсюда КПД:

$$\eta = \frac{A}{Q^+} = \frac{n - 1}{n + 1}$$

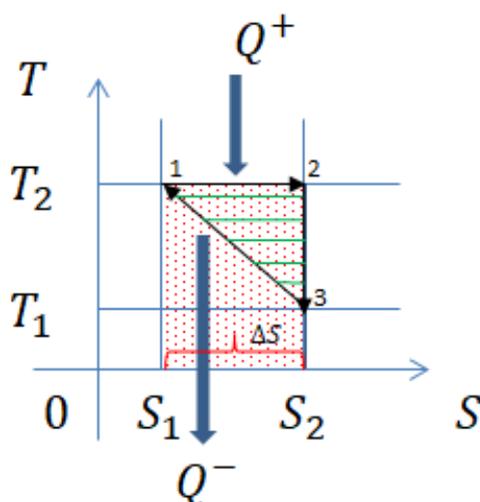


Рис. 8.7. Рисунок к задаче 2.

Задача 2. Есть цикл в координатах (T, S) (Рис. 8.7). Пусть известно, что $T_2 = nT_1$. Найдите КПД тепловой машины, работающей по этому циклу η .

В данной задаче такая же идеология, как в задаче 1. КПД определяется:

$$\eta = \frac{A}{Q^+} = 1 - \frac{Q^-}{Q^+}$$

Вспользуемся первым равенством, потому что легко посчитать работу. Теплота подводилась на участке (1-2) там, где энтропия увеличивалась Q^+ . На (2-3) ничего не происходило. На (3-1) отводилась Q^- . Найдём площадь треугольника, т.е. A :

$$A = \frac{1}{2}(T_2 - T_1)\Delta S$$

И подведенная теплота Q^+ , которая равна площади прямоугольника (см. рис. 8.7):

$$Q^+ = T_2\Delta S$$

Таким образом КПД:

$$\eta = \frac{\frac{1}{2}(T_2 - T_1)\Delta S}{T_2\Delta S} = \frac{1}{2} = \frac{1}{2} \frac{n-1}{n}$$

Изопрцессы в T-S координатах

Политропический процесс – это такой процесс, при котором теплоёмкость постоянна. Все изопрцессы, которые мы рассматриваем, политропические с разной теплоемкостью. Изохорный процесс, у которого $C = C_V$:

$$V = const; C = C_V$$

Изобарный процесс, при котором $C = C_p$:

$$p = \text{const}; C = C_p$$

Изотермический процесс – $C = \infty$:

$$T = \text{const}; C = \infty$$

Адиабатический процесс:

$$\delta Q = 0; C = 0$$

Рассмотрим эти процессы как политропические с теплоёмкостью C_N , где N - играет роль либо p , либо V в зависимости от того, какой это процесс. Запишем следующее:

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

Теплоёмкость постоянна, то есть:

$$dS = \frac{C_N dT}{T}$$

Теперь возьмем интеграл с двух сторон:

$$S - S_0 = C_N \ln \frac{T}{T_0}$$

Если имеется в виду, что известно начальное состояние, соответствующее паре переменных (S_0, T_0) . Пользуясь тем, что C_N постоянное, напишем:

$$\frac{S - S_0}{C_N} = \ln \frac{T}{T_0}$$

А теперь возьмем экспоненту с двух сторон:

$$T = T_0 e^{\frac{S - S_0}{C_N}}$$

Получили формулу, которая покажет вид кривой, соответствующей изобарному или изохорному процессу на (T, S) диаграмме. Изобразим это (см. рис. 8.8).

Грубо можно сказать, что $T \sim e^{\frac{S}{C_N}}$. Т.е. кривая будет являться фрагментом экспоненты, проходящей через точку (S_0, T_0) (см. рис. 8.8). Вспомним, что $C_p > C_v$ и тогда получим (см. рис. 8.8).

Задача 3. Идеальный газ совершает прямой цикл, состоящий из изотермы $T = \text{const}$, политропы $C_n = \text{const}$ и адиабаты $S = \text{const}$. Причем изотермический процесс происходит при максимальной температуре цикла. Найдти КПД такого цикла η .

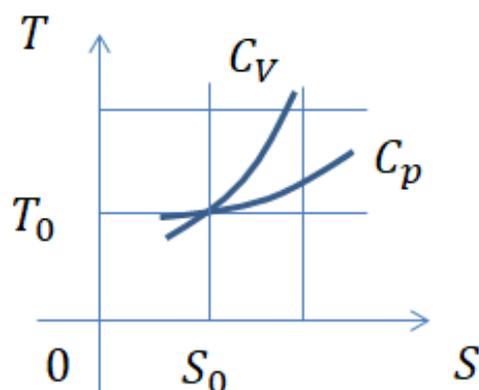


Рис. 8.8. Изопроцессы в координатах (T, S) .

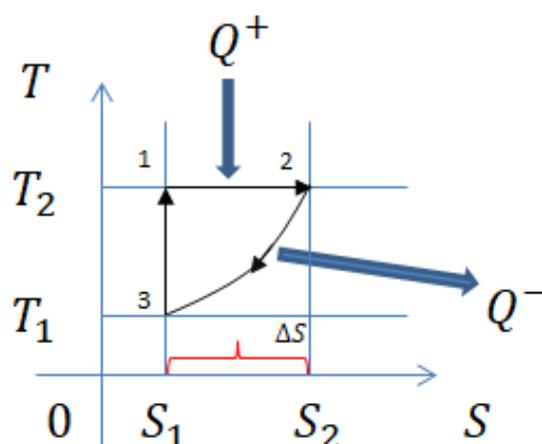


Рис. 8.9. Рисунок к задаче 3.

Прямой цикл – это цикл, в котором тепловым механизмом совершается положительная работа, соответственно в (p, V) координатах он идет по часовой стрелке. Изобразим его (см. рис. 8.9).

Из условия задачи известно, что будет изотерма, адиабата и политропа (см. рис. 8.9), но политропа будет такая, чтобы сохранилось условие, что изотермический процесс происходит при максимальной температуре цикла. Т.е. нужно будет нарисовать экспоненту, и поскольку сказано, что изотерма происходит при максимальной температуре цикла, значит все остальное должно лежать ниже, чем эта изотерма. Таким образом нужно будет выбрать ветку (2-3) (см. рис. 8.9). Теперь задача сводится к нахождению КПД этого цикла. Воспользуемся формулой для η :

$$\eta = 1 - \frac{Q^-}{Q^+}$$

На участке (1-2) при постоянной температуре увеличивалась энтропия, а значит теплота подводилась Q^+ . На участке (2-3) политропический процесс, энтропия уменьша-

лась, поэтому здесь теплота отводилась Q^- . На участке (3-1) теплота не подводилась и не отводилась. Q^+ – это площадь прямоугольника под изотермой (1-2):

$$Q^+ = T_2 \Delta S$$

В политропическом процессе $C_n = const$. А значит Q^- :

$$Q^- = C_n(T_2 - T_1)$$

Что нужно сделать с ΔS ? Про него ничего не сказано, но ΔS – это изменение энтропии между точками (1-2) или между точками (2-3). Тогда ΔS можно написать при помощи политропического процесса:

$$S - S_0 = C_n \ln \frac{T}{T_0}$$

То есть изменение энтропии между состояниями (2-3):

$$\Delta S = C_n \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Таким образом, подставляя ΔS в Q^+ :

$$Q^+ = T_2 C_n \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Теперь можно считать КПД:

$$\eta = 1 - \frac{C_n(T_2 - T_1)}{T_2 C_n \ln \frac{T_2}{T_1}}$$

Семинар 9. Реальные газы. Уравнение Ван-дер-Ваальса

Уравнение Ван-дер-Ваальса. Параметры модели

Нужно понимать, что уравнение Ван-дер-Ваальса – это модель, но существенно более близкая к свойствам реальных газов. Вспомним, в чём заключаются основные допущения модели идеального газа. Считалось, что молекулы представляют собой материальные точки, то есть не имеют размера, и между ними отсутствуют силы межмолекулярного взаимодействия. Между молекулами реального газа действуют силы притяжения и отталкивания, причем на дальних расстояниях преобладают силы притяжения, а на близких – силы отталкивания. Запишем уравнение Менделеева-Клапейрона:

$$pV = \nu RT$$

Вспомним, что это уравнение, описывающее свойства идеального газа, где нет сил межмолекулярного взаимодействия. В уравнение Менделеева-Клапейрона нужно ввести поправку к давлению, которая будет учитывать дополнительное давление за счет сил притяжения. Кроме этого молекулы не могут сблизиться ближе, чем определенный предел, получается, что у молекул есть свой объем, внутрь которого одна молекула никогда не пустит другую. Значит объем газа, который доступен для движения молекул, уже не тот V , который был раньше, а меньше на суммарный объем всех молекул.

$$\left(p + \frac{\nu^2 a}{V^2}\right)(V - \nu b) = \nu RT \quad (9.1)$$

где a – константа, свойственная данному газу, ν – число молей газа, b – параметр, с помощью которого вводится поправка на суммарный объем всех молекул. a, b – называются постоянными Ван-дер-Ваальса, они свои для каждого газа и узнаются экспериментально.

Задача 1. Один моль $\nu = 1$ моль некоторого газа находится в закрытом сосуде, объем которого V известен ($V = \text{const}$). При $T_1 = 300$ К давление газа $p_1 = 1,14 \cdot 10^7$ Па. А при температуре $T_2 = 400$ К давление оказалось равным $p_2 = 1,63 \cdot 10^7$ Па. Определить постоянные Ван-дер-Ваальса a, b для этого газа.

Проверим, что для описания свойств этого газа нужно использовать уравнение Ван-дер-Ваальса. Если бы он описывался уравнением Менделеева-Клапейрона:

$$pV = \nu RT; \nu = 1$$

то при постоянном объеме и при $v = 1$ должно было бы быть:

$$\frac{p}{T} = \frac{R}{V} = \text{const}$$

Посчитаем $\frac{p_1}{T_1}$ и $\frac{p_2}{T_2}$:

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{1,14 \cdot 10^7}{300} = 3,8 \cdot 10^4$$
$$\frac{p_2}{T_2} = \frac{1,63 \cdot 10^7}{400} \approx 4,0 \cdot 10^4$$

Видно, что хоть и значения недалеко друг от друга, но они разные, что говорит о том, что нужно пользоваться уравнением Ван-дер-Ваальса вместо уравнения Менделеева-Клапейрона. Тогда запишем:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - vb) = RT; v = 1$$

Выразим p из уравнения В-д-В:

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

Теперь подставим то, что знаем, есть p_1, V_1 и p_2, V_2 :

$$\begin{cases} p_1 = \frac{RT_1}{V - b} - \frac{a}{V^2} \\ p_2 = \frac{RT_2}{V - b} - \frac{a}{V^2} \end{cases} \quad (9.2)$$

получилась система уравнений, из которой будем искать a, b . Вычтем одно из другого:

$$p_2 - p_1 = \frac{R(T_2 - T_1)}{V - b}$$

И отсюда сразу получаем b :

$$b = V - \frac{R(T_2 - T_1)}{p_2 - p_1}$$

Возьмем первое уравнение системы и из него выразим a :

$$\frac{a}{V^2} = \frac{RT_1}{V - b} - p_1 = \frac{RT_1(p_2 - p_1)}{R(T_2 - T_1)} - p_1$$

Откуда для конечного выражения a получаем:

$$a = \frac{V^2(T_1 p_2 - T_2 p_1)}{T_2 - T_1}$$

Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса

Вспомним, что внутренней энергией термодинамической системы называется сумма кинетических энергий хаотического движения всех частиц плюс сумма потенциальных энергий их взаимодействия друг с другом. Посчитаем внутреннюю энергию газа с межмолекулярным взаимодействием.

$$U = E_{\text{кин}} + E_{\text{пот}}$$

Для кинетической энергии все остается так же, как было в идеальном газе, потому что молекулы по прежнему двигаются и кинетическая энергия хаотического движения каждой молекулы определяется числом степеней свободы этих молекул, поэтому она по прежнему является функцией температуры:

$$E_{\text{кин}} = E_{\text{кин}}(T) = \nu \frac{i}{2} RT$$

Можно написать, что кинетическая энергия может быть представлена в виде:

$$E_{\text{кин}} = \nu C_V T$$

Т.е. на кинетическую энергию никак не влияет есть молекулярное взаимодействие или нет. Для потенциальной энергии все меняется, поскольку между молекулами действуют силы межмолекулярного взаимодействия. Наша система – газ, т.е. нам нужно посчитать работу, которую необходимо затратить внешним силам для того, чтобы развести молекулы так далеко (на ∞), что они перестанут взаимодействовать, а значит потенциальная энергия их взаимодействия станет равна 0. Допустим, что газ был в сосуде объемом V . Работа должна быть $p dV$, где в качестве p взять то p -дополнительное, которое за счет сил межмолекулярного притяжения. Поскольку p -дополнительное стремится удержать молекулы, а мы их растаскиваем, значит работа будет со знаком минус:

$$E_{\text{пот}} = - \int_V^\infty p_{\text{доп}} dV$$

Теперь вспомним, что дополнительное давление – это та самая добавка в уравнении В-д-В:

$$E_{\text{пот}} = - \int_V^\infty \frac{\nu^2 a}{V^2} dV$$

Остается только взять интеграл:

$$E_{\text{пот}} = - \frac{\nu^2 a}{V}$$

Формула для внутренней энергии газа В-д-В:

$$U = \nu C_V T - \frac{\nu^2 a}{V} \quad (9.3)$$

В новой модели внутренняя энергия зависит и от температуры, и от объёма. От объёма она зависит от того, что между молекулами газа теперь действуют силы межмолекулярного взаимодействия. Если объём бесконечно большой, тогда вклад второго слагаемого становится равным 0, и получается, что внутренняя энергия газа В-д-В становится как у идеального.

Теплоёмкость газа с межмолекулярным взаимодействием

Посчитаем теплоёмкость газа с межмолекулярным взаимодействием. Пусть $\nu = 1$ моль. По определению теплоемкости:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{dU + pdV}{dT}$$

Запишем dU как функцию двух переменных (T, V) :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right) \Big|_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) \Big|_T dV$$

Теперь подставляем dU в выражение для C :

$$C = \frac{1}{dT} \left(\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right) \Big|_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) \Big|_T dV + pdV \right)$$

Отсюда получим:

$$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right) \Big|_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) \Big|_T + p \right] \frac{dV}{dT}$$

Фактически мы получили формулу, для расчета теплоемкости. Более того $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right) \Big|_V = C_V$. Обратим внимание, что мы проводили эти рассуждения, полностью отвлекаясь от того, про какую систему идет речь. И теперь можно вводить в рассмотрение модель газа и считать теплоемкость для данной системы. Учитывая то, что речь идет про газ В-д-В запишем следующее:

$$U = U(T, V) = \nu C_V T - \frac{a}{V}$$

И второе, что мы понимаем:

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

Сначала нужно определить $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)\Big|_T$, продифференцируем выражение для U при постоянном T :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)\Big|_T = \frac{a}{V^2}$$

И тогда получается:

$$C = C_V + \left[\frac{a}{V^2} + p\right] \frac{dV}{dT} \quad (9.4)$$

Получение соотношения $C_p - C_V$ для газа Ван-дер-Ваальса

Найдём $C_p - C_V$ для газа Ван-дер-Ваальса. C_V уже есть, а значит нужно найти C_p . C_p — это молярная теплоемкость при постоянном давлении, а значит нужно определить C (см. формулу 9.4) при постоянном давлении, тогда:

$$C_p = C_V + \left[\frac{a}{V^2} + p\right] \frac{\partial V}{\partial T}\Big|_p$$

Дальше задача сводится к тому, чтобы найти $\frac{\partial V}{\partial T}\Big|_p$. Запишем уравнение В-д-В:

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

Далее дифференцируем его с двух сторон при $p = const$:

$$-\frac{2a}{V^3}(V - b) + \left(p + \frac{a}{V^2}\right) = R \left(\frac{dT}{dV}\right)\Big|_p$$

Теперь выразим $\left(\frac{dT}{dV}\right)\Big|_p$. Еще посмотрим на $\left(p + \frac{a}{V^2}\right)$, здесь переменная p не нужна. Избавимся от нее с помощью уравнения В-д-В:

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

Тогда, после того как мы выразим величину $\left(\frac{dT}{dV}\right)\Big|_p$ и перевернем ее, с учетом выражения для $\left(p + \frac{a}{V^2}\right)$ получим:

$$C_p - C_V = \left[\frac{RT}{V - b}\right] \frac{V - b}{T - \frac{2a(V - b)^2}{RV^3}}$$

В конечном итоге:

$$C_p - C_V = \frac{R}{1 - \frac{2a(V - b)^2}{RV^3T}}$$

Если $a = 0$, то $C_p - C_V = R$, что соответствует идеальному газу.

Работа и теплота газа Ван-дер-Ваальса

Задача 2. Пусть при постоянной температуре $T = \text{const}$ газ Ван-дер-Ваальса расширяется от объема V_1 до V_2 . И пусть будет ν молей. Найти работу ΔA и количество теплоты подведенного к газу ΔQ в этом процессе.

Напишем уравнение В-д-В:

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

Работу будем считать как всегда:

$$\Delta A = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

Нам потребовалось p , берем его из уравнения В-д-В:

$$p = \frac{\nu RT}{V - \nu b} - \frac{\nu^2 a}{V^2}$$

Теперь это p подставляем в формулу для ΔA :

$$\Delta A = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\nu RT}{V - \nu b} - \frac{\nu^2 a}{V^2} \right) dV$$

А дальше интегрируем это выражение, для начала разбиваем на два интеграла:

$$\Delta A = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\nu RT}{V - \nu b} dV - \int_{V_1}^{V_2} \frac{\nu^2 a}{V^2} dV$$

Далее процесс интегрирования:

$$\Delta A = \nu RT \ln \frac{V_2 - \nu b}{V_1 - \nu b} - \nu^2 a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right)$$

Итак получилось выражение для работы. Теперь нужно найти выражение для количества теплоты. Используем для этого первое начало термодинамики:

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

Изменение внутренней энергии $\Delta U = U_2 - U_1$. Вспомним выражение для внутренней энергии газа В-д-В:

$$U = \nu C_V T - \frac{\nu^2 a}{V}$$

Тогда получается, с учетом $T = \text{const}$:

$$\Delta U = \nu^2 a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right)$$

Посчитаем ΔQ :

$$\Delta Q = \nu RT \ln \frac{V_2 - \nu b}{V_1 - \nu b}$$

Обратим внимание, что когда $T = const$ получается, что теплота распределяется следующим образом: часть теплоты идет на совершение работы, а часть на изменение внутренней энергии. А в идеальном газе при $T = const$ вся теплота идет на совершение работы.

Энтропия газа Ван-дер-Ваальса

Посчитаем изменение энтропии газа В-д-В при изменении его параметров. Пусть сначала было (T_0, V_0) состояние, а потом стало состояние (T, V) $\nu = 1$ моля газа В-д-В.

Действуем как с идеальным газом. Определение энтропии:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + pdV}{T}$$

Выражения для внутренней энергии газа В-д-В и уравнение В-д-В:

$$\begin{cases} U = C_V T - \frac{a}{V} \\ (p + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT \end{cases} \quad (9.5)$$

Запишем dU :

$$dU = C_V dT + \frac{a}{V^2} dV$$

Теперь нужно написать pdV , получим его из уравнения В-д-В, выразим p :

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

Тогда для dS :

$$dS = \frac{1}{T} \left(C_V dT + \frac{a dV}{V^2} + \frac{RT dV}{V - b} - \frac{a dV}{V^2} \right)$$

получился полный дифференциал энтропии, выраженный через переменные (T, V) .

После взятия интеграла:

$$S - S_0 = C_V \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V - b}{V_0 - b}$$

Семинар 10. Фазовые переходы

Расширение газа в пустоту

Задача 1. Пусть есть теплоизолированный сосуд $\Delta Q = 0$, разделенный перегородкой. Пусть слева от перегородки V_1 , а объем всего сосуда V_2 (см. рис. 10.1). Внезапно перегородка становится проницаемой и газ расширяется от объема V_1 до объема V_2 в пустоту. Пусть $\nu = 1$ моль. Найдите изменение температуры ΔT в этом процессе.

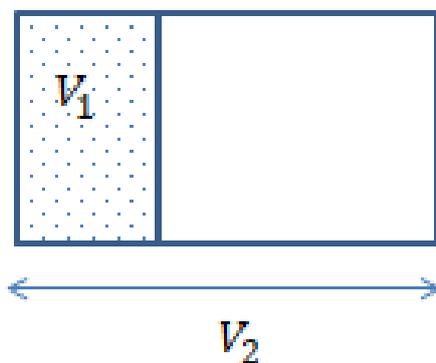


Рис. 10.1. Рисунок к задаче 1.

Если $\Delta Q = 0$:

$$0 = \Delta A + \Delta U$$

Работа при расширении в пустоту не совершается, а значит:

$$\Delta U = 0$$

Обратим внимание, что когда речь шла про идеальный газ было сказано, что из этого условия следует то, что температура не изменится. В данной задаче будет не так, потому что внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса зависит не только от температуры:

$$U = C_V T - \frac{a}{V}$$

Если $\Delta U = 0$, то $U_1 = U_2$ и тогда:

$$C_V T_1 - \frac{a}{V_1} = C_V T_2 - \frac{a}{V_2}$$

Найдем ΔT , нужно определить $T_2 - T_1$. Перегруппируем слагаемые из равенства выше:

$$C_V (T_2 - T_1) = a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)$$

Выразим отсюда ΔT :

$$\Delta T = \frac{a}{C_V} \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)$$

Обратим внимание, что $V_2 > V_1$, а значит $\Delta T < 0$, т.е. температура газа понизится при таком расширении газа в пустоту. Это связано с тем, что теперь газ рассматривается с межмолекулярным взаимодействием и получается, что когда газ расширяется он совершает работу против сил межмолекулярного притяжения и поэтому при отсутствии теплового контакта с окружающей средой происходит понижение температуры.

Изотермы газа Ван-дер-Ваальса. Критические параметры

Согласно опыту изотермы реального газа существенным образом отличаются от изотерм идеального газа. Поэтому для того, чтобы их описать, нужно использовать модель газа Ван-дер-Ваальса. Запишем уравнение Ван-дер-Ваальса для $\nu = 1$ моля:

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

Если построить изотермы при $T = const$ в координатах (p, V) , то они будут выглядеть (см. рис. 10.2).

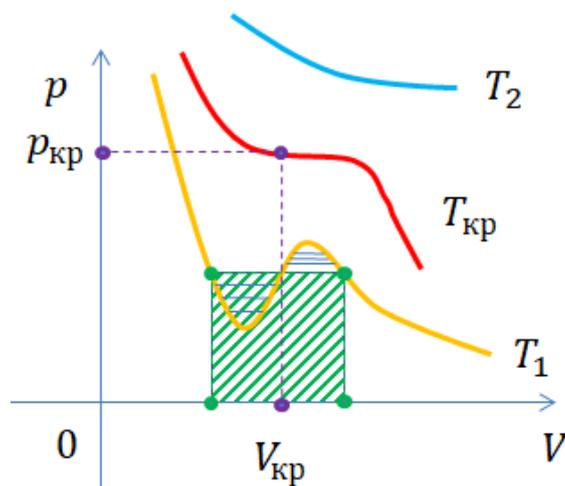


Рис. 10.2. Изотермы Ван-дер-Ваальса.

Если записать уравнение Ван-дер-Ваальса в виде многочлена по степеням V , можно заметить, что он будет представлять собой многочлен третьей степени и поэтому при заданном p у него должно быть 3 корня (см. рис. 10.2). Если температуру повысить, то на определенном этапе изотерма примет вид (красная линия см. рис. 10.2).

При дальнейшем повышении температуры будет нечто похожее на изотерму идеального газа (голубая линия см. рис. 10.2). Граница между T_1 и T_2 является изотермой с точкой перегиба (красная линия см. рис. 10.2). Она соответствует температуре, которая называется **критической температурой** $T_{\text{крит}}$, и определяется как **критическая изотерма**. Точка перегиба, соответствующая ситуации (фиолетовая точка см. рис. 10.2) называется **критической точкой** и это состояние описывают три параметра ($T_{\text{крит}}, V_{\text{крит}}, p_{\text{крит}}$).

Рассмотрим ситуацию, когда $T_1 < T_{\text{крит}}$. Сжимаем газ до объема (обозначен зеленой точкой см. рис. 10.2) после чего давление перестает изменяться, потому что начинается конденсация и она продолжается до тех пор, пока мы не сожмем газ до такого объема (обозначен второй зеленой точкой см. рис. 10.2), при котором вся система перейдет в жидкое состояние. Изотерма газа Ван-дер-Ваальса похожа на изотерму реального газа, но только в области газа и жидкости. Заштрихованная зеленая область описывает двухфазное состояние (жидкое и газообразное), в которой нужно провести горизонтальную прямую так, чтобы заштрихованные синим площади были одинаковы (см. рис. 10.2).

Критическая точка ($T_{\text{крит}}, V_{\text{крит}}, p_{\text{крит}}$) – это точка, когда вещество переходит в такое состояние, при котором исчезают различия между жидкой фазой и газообразной. Найдем связь между критическими параметрами для газа Ван-дер-Ваальса. Преобразуем уравнение Ван-дер-Ваальса и представим его в виде многочлена по степеням V , раскрывая скобки:

$$pV + \frac{a}{V} - pb - \frac{ab}{V^2} - RT = 0$$

Домножим это выражение на V^2 :

$$pV^3 + aV - pbV^2 - ab - RTV^2 = 0$$

Поделим все на p :

$$V^3 + \frac{aV}{p} - bV^2 - \frac{ab}{p} - \frac{RTV^2}{p} = 0$$

И перегруппируем по старшинству степени:

$$V^3 - \left(\frac{RT}{p} + b \right) V^2 + \frac{a}{p} V - \frac{ab}{p} = 0 \quad (10.1)$$

Обратим внимание, что было получено кубическое уравнение. В случае критической изотермы все три корня совпадают и равны $V_{\text{крит}}$, тогда:

$$(V - V_{\text{крит}})^3 = 0$$

Раскроем скобки в этом выражении:

$$V^3 - 3V^2V_{\text{крит}} + 3VV_{\text{крит}}^2 - V_{\text{крит}}^3 = 0$$

Вернемся к выражению (10.1) и приравняем коэффициенты при одинаковых степенях V :

$$\begin{cases} \frac{RT}{p} + b = 3V_{\text{крит}} \\ \frac{a}{p} = 3V_{\text{крит}}^2 \\ \frac{ab}{p} = V_{\text{крит}}^3 \end{cases}$$

Поскольку ситуация реализуется в точке перегиба, когда $(T_{\text{крит}}, V_{\text{крит}}, p_{\text{крит}})$:

$$\begin{cases} \frac{RT_{\text{крит}}}{p_{\text{крит}}} + b = 3V_{\text{крит}} \\ \frac{a}{p_{\text{крит}}} = 3V_{\text{крит}}^2 \\ \frac{ab}{p_{\text{крит}}} = V_{\text{крит}}^3 \end{cases}$$

Эта система уравнений дает связь между критическими параметрами. Решим её для нахождения коэффициентов a, b :

$$b = \frac{V_{\text{крит}}}{3}$$

$$a = \frac{9}{8}RV_{\text{крит}}T_{\text{крит}}$$

Еще из этой системы можно получить связь $(T_{\text{крит}}, V_{\text{крит}}, p_{\text{крит}})$:

$$p_{\text{крит}}V_{\text{крит}} = \frac{3}{8}RT_{\text{крит}}$$

Правило рычага

Рассмотрим изотермы реального газа (см. рис. 10.3) и получим **правило рычага**. Оно нужно для того, чтобы анализировать область двухфазных состояний.

Обратим внимание, что если первоначально система находилась в газообразном состоянии и мы начинаем сжимать газ, изотерма имеет такой вид (см. рис. 10.3) до определенного объема V_1 , по достижению которого начинается процесс конденсации, т.е. система становится двухфазной. Когда достигается объем V_1' процесс конденсации завершается, система переходит в жидкое состояние и происходит сжатие жидкости (см. рис. 10.3). Отметим на этой диаграмме точку A в области двухфазных состояний, которой соответствует объем V . Задача заключается в том, чтобы найти соотношение массы жидкой и газообразной фазы $\frac{m_{\text{ж}}}{m_{\text{г}}}$ в любой точке области двухфазных состояний.

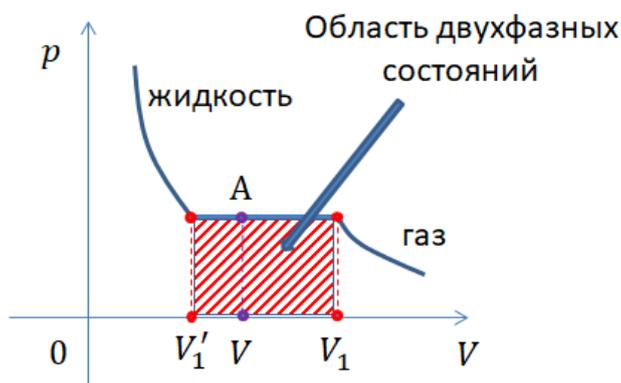


Рис. 10.3. Изотерма реального газа.

Запишем V :

$$V = V_{\text{ж}} + V_{\text{г}}$$

Масса всей системы – это масса жидкой и газообразной фазы:

$$M = V_{\text{ж}}\rho_{\text{ж}} + V_{\text{г}}\rho_{\text{г}}$$

Используем выражение для $\rho_{\text{ж}}$ и $\rho_{\text{г}}$ через V_1' и V_1 :

$$\rho_{\text{ж}} = \frac{M}{V_1'}$$

$$\rho_{\text{г}} = \frac{M}{V_1}$$

Выразим $V_{\text{г}}$ из $V = V_{\text{ж}} + V_{\text{г}}$:

$$V_{\text{г}} = V - V_{\text{ж}}$$

Подставим это в M :

$$M = V_{\text{ж}}\rho_{\text{ж}} + (V - V_{\text{ж}})\rho_{\text{г}}$$

Отсюда получим объём жидкой фазы:

$$V_{\text{ж}} = \frac{M - \rho_{\text{г}}V}{\rho_{\text{ж}} - \rho_{\text{г}}}$$

Используем $\rho_{\text{ж}}$ и $\rho_{\text{г}}$ и подставим в это равенство:

$$V_{\text{ж}} = \frac{M - \frac{M}{V_1}V}{\frac{M}{V_1'} - \frac{M}{V_1}}$$

Сократим M и приведем числитель и знаменатель к общему знаменателю:

$$V_{\text{ж}} = V_1' \frac{V_1 - V}{V_1 - V_1'}$$

V_1' – это объем, который соответствует полностью жидкому состоянию, тогда $V_1' = \frac{M}{\rho_{\text{ж}}}$,
а $V_{\text{ж}} = \frac{m_{\text{ж}}}{\rho_{\text{ж}}}$. Отсюда получим:

$$\frac{m_{\text{ж}}}{M} = \frac{V_1 - V}{V_1 - V_1'}$$

Выразим объем газообразной фазы:

$$V_{\text{г}} = V - V_{\text{ж}}$$

Подставим сюда $V_{\text{ж}}$, полученное выше:

$$V_{\text{г}} = V - V_1' \frac{V_1 - V}{V_1 - V_1'}$$

Приведём это к общему знаменателю:

$$V_{\text{г}} = \frac{V_1(V - V_1')}{V_1 - V_1'}$$

$V_{\text{г}} = \frac{m_{\text{г}}}{\rho_{\text{г}}}$, а V_1 – объем, когда вся система находится в газообразном состоянии, поэтому $V_1 = \frac{M}{\rho_{\text{г}}}$. Тогда для газообразной фазы:

$$\frac{m_{\text{г}}}{M} = \frac{V - V_1'}{V_1 - V_1'}$$

Мы имеем два выражения $\frac{m_{\text{г}}}{M}$ и $\frac{m_{\text{ж}}}{M}$, откуда получаем:

$$\frac{m_{\text{ж}}}{m_{\text{г}}} = \frac{V_1 - V}{V - V_1'}$$

Это соотношение называется правилом рычага.

Фазовые переходы. Классификация по Эренфесту

Фазовые переходы могут как сопровождаться, так и не сопровождаться изменением агрегатного состояния вещества. Например, процесс конденсации пара и переход из ферромагнитного в парамагнитное состояние при достижении температуры Кюри, соответственно. По степени изменений, происходящих в системе, они делятся определенным образом и для того, чтобы их описывать и классифицировать вводится (термодинамический потенциал Гиббса) Z :

$$Z = U - TS + pV$$

где U - внутренняя энергия, T - температура, S - энтропия. Однако важен не столько термодинамический потенциал Гиббса, сколько его полный дифференциал и первые и вторые производные. Запишем полный дифференциал:

$$dZ = dU - dTS - TdS + dpV + pdV$$

Запишем первое начало термодинамики:

$$\delta Q = dU + pdV$$

Соотношение для энтропии:

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

А значит:

$$\delta Q = TdS$$

Тогда в выражении для dZ величина $dU - TdS + pdV$ сокращается и получается:

$$dZ = -SdT + VdP \quad (10.2)$$

Это потребуется для анализа фазовых переходов, потому что в этом выражении уже появилась S и V как первая производная потенциала Гиббса.

В зависимости от фазового перехода с системой могут происходить самые разные превращения, как изменение агрегатного состояния, так и изменение каких-то других ее внутренних свойств, например, перестройка кристаллической решетки.

Фазовыми переходами первого рода называют такие фазовые превращения, при которых сам потенциал Гиббса непрерывен, а его первые производные испытывают скачок. Первые производные термодинамического потенциала Гиббса (см. формулу 10.2):

$$\begin{aligned} -S &= \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right) \Big|_p \\ +V &= \left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right) \Big|_T \end{aligned}$$

Энтропия испытывает скачок, значит $\Delta S \neq 0$. Если при температуре фазового перехода ($T_{ф.п.}$) $\Delta S \neq 0$, то получается, что $\Delta Q = T_{ф.п.} \Delta S \neq 0$. Отсюда следует, что он сопровождается выделением или поглощением теплоты, это так называемая **скрытая теплота перехода**.

Следующая первая производная термодинамического потенциала Гиббса это V . При фазовом переходе $\Delta V \neq 0$, а значит объем одной фазы неравен объему другой.

Что касается **фазовых переходов второго рода**. **Фазовыми переходами второго рода** называются такие превращения, при которых сам потенциал непрерывен, его первые производные непрерывны, а вторые производные по естественным переменным испытывают скачок. Получим вторые производные термодинамического потенциала Гиббса (см. формулу 10.2). Выпишем первые:

$$-S = \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right) \Big|_p$$

$$+V = \left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right) \Big|_T$$

Продифференцируем выражение для $-S$ еще раз:

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial T^2} = - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right) \Big|_p$$

Вообще говоря, $dS = \frac{\delta Q}{T}$, тогда получается, что величина $- \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right) \Big|_p$ равна:

$$- \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right) \Big|_p = - \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right) \Big|_p \frac{1}{T}$$

А $\left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right) \Big|_p = C_p$, отсюда:

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial T^2} = - \frac{C_p}{T}$$

где T - температура фазового перехода. Т.е. теплоемкость C_p при фазовом переходе второго рода меняется скачкообразно.

Продифференцируем соотношение $+V = \left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right) \Big|_T$:

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial p^2} = + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right) \Big|_T$$

Перепишем $\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)$ по-другому, чтобы выделить физический смысл:

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial p^2} = V \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right) \Big|_T$$

И посмотрим, что означает коэффициент $\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right) \Big|_T$. Эту величину еще обозначают χ_T и называют **изотермическим коэффициентом сжимаемости**. Он показывает относительное изменение объёма при изменении давления.

Рассмотрим смешанную производную:

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial T \partial p} = + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right) \Big|_p$$

Перепишем $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right) \Big|_p$ иначе:

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial T \partial p} = V \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right) \Big|_p$$

Получился некий коэффициент $\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right) \Big|_p = \alpha_p$. Он показывает, как меняется объем при изменении температуры по отношению к первоначальному объему. Это называется **коэффициентом теплового расширения**.

Вернемся к термодинамическому потенциалу Гиббса:

$$dZ = -SdT + Vdp$$

Рассмотрим двухфазную систему, которая состоит из двух подсистем. У каждой фазы своя масса m_1 и m_2 . Тогда термодинамический потенциал этой двухфазной системы можно представить в виде суммы термодинамических потенциалов каждой подсистемы, используя понятие **удельного термодинамического потенциала**:

$$Z = m_1 z_1 + m_2 z_2$$

z_1, z_2 – удельные термодинамические потенциалы Гиббса подсистем. Дело в том, что при фазовом переходе p не меняется и T не меняется. То есть массы составляющих подсистем изменяются таким образом, чтобы термодинамический потенциал всей системы принял минимальное значение.

$$Z = m_1 z_1 + m_2 z_2 = \min$$

Если ситуация такая, что $z_1 > z_2$ и слагаемое $m_1 z_1$ мешает минимизации термодинамического потенциала Гиббса. Тогда масса m_1 должна уменьшаться, а m_2 увеличиваться для того, чтобы минимизировать общий термодинамический потенциал.

Условие равновесия фаз: равенство их удельных потенциалов Гиббса $z_1(p, T) = z_2(p, T)$

Кривая фазового равновесия. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса

Нарисуем (p, T) плоскость и введем кривую, где фаза находится в равновесии (см. рис 10.4).

Пусть фаза (1) – пар, а (2) – это жидкость. Кривая фазового равновесия $p = p(T)$ должна удовлетворять условию, что удельные потенциалы Гиббса фаз на этой кривой должны быть равны друг другу:

$$z_1(p, T) = z_2(p, T)$$

Наша задача найти в произвольной точке наклон этой кривой. Если $z_1(p, T) = z_2(p, T)$, значит при смещении вдоль кривой фазового равновесия $dz_1 = dz_2$. Запишем для dz :

$$dz = -sdT + vdp$$

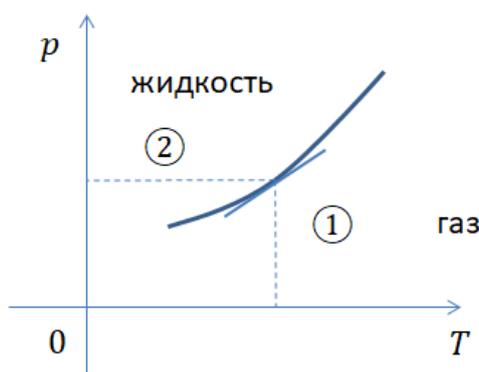


Рис. 10.4. Кривая равновесия фаз.

где все величины удельные. Тогда для обеих подсистем:

$$-s_1 dT + v_1 dp = -s_2 dT + v_2 dp$$

Перегруппируем слагаемые:

$$(s_2 - s_1) dT = (v_2 - v_1) dp$$

Наклон кривой $\frac{dp}{dT}$:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}$$

s_1, s_2 – это удельные энтропии одной и другой подсистемы. Если происходит фазовый переход первого рода, то наблюдается скачкообразное изменение энтропии и скачкообразное удельного объема. Тогда $\Delta s = s_2 - s_1$ скачок энтропии можно выразить через скрытую теплоту перехода:

$$q = T(s_2 - s_1)$$

Таким образом получаем:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T(v_2 - v_1)} \quad (10.3)$$

Это уравнение очень важное для обсуждения фазовых переходов первого рода и называется **уравнением Клапейрона-Клаузиуса**.

Задача 1. В закрытом сосуде объемом V находится вода при температуре $T = 373$ К. Пространство над водой занято насыщенным паром. Найти на сколько увеличится масса Δm насыщенного пара при $\Delta T = 1$ К

Насыщенный пар – это пар, который находится в динамическом равновесии со своей жидкостью. В равновесии находятся две фазы: жидкая и газообразная. Вспомним, что давление насыщенного пара является функцией только температуры. Соответственно, если изменяется температура (допустим, увеличивается), то часть жидкости испаряется, соответственно, масса пара изменяется.

Нарисуем кривую фазового равновесия, которая будет определять жидкое и газообразное состояние (см. рис. 10.5).

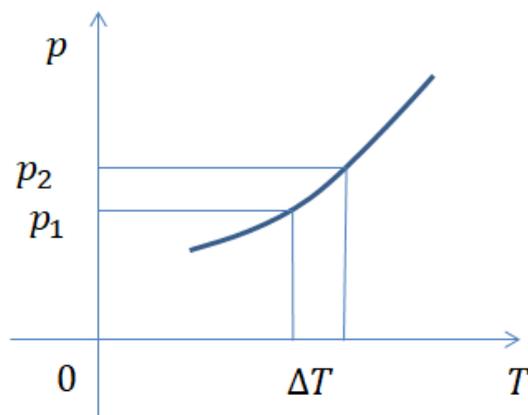


Рис. 10.5. Кривая равновесия фаз.

Заметим, что $\Delta T = 1$, а $T = 373$, т.е. изменение температуры малое. Ясно, что поскольку ΔT мало, участок фазовой кривой равновесия можно заменить отрезком прямой.

Шаг первый. Запишем наклон:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T(v_{\text{п}} - v_{\text{ж}})}$$

где q – удельная теплота парообразования, T – температура фазового перехода, $v_{\text{п}}$, $v_{\text{ж}}$ – удельный объем пара и жидкости, соответственно. Вспомним, что:

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Отсюда следует, что удельный объем v :

$$\frac{V}{m} = \frac{1}{\rho} = v$$

Ясно, что плотность воды существенно больше, чем плотность пара, поэтому удельный объем жидкости существенно меньше, чем удельный объем пара, т.е. пренебрегаем $v_{\text{ж}} = 0$. И тогда наклон прямой на участке:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{Tv_{\text{п}}}$$

Шаг второй. Запишем для пара уравнение Менделеева-Клапейрона:

$$pV_{\text{п}} = \frac{m}{\mu}RT$$

Тогда из него получается:

$$\frac{pV_{\text{п}}}{m} = \frac{RT}{\mu}$$

Отсюда следует:

$$v_{\text{п}} = \frac{RT}{\mu p}$$

Подставляем в $\frac{dp}{dT}$ и окончательно имеем:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q\mu p}{T^2 R}$$

Шаг третий. Связь между давлениями p_1 и p_2 на линейном участке можно записать:

$$p_2 = p_1 + \frac{dp}{dT} \Delta T \quad (10.4)$$

Где $\frac{dp}{dT}$ известно.

Шаг четвертый. p_1 и p_2 – это давление пара в двух состояниях (см. рис. 10.5), в которых температура различается на ΔT и масса пара разная, поэтому запишем для них уравнение Менделеева-Клапейрона:

$$p_1 V = \frac{m}{\mu} RT$$

$$p_2 V = \frac{m + \Delta m}{\mu} R(T + \Delta T)$$

где V – объем занимаемый паром. Считаем, что объем не изменился существенно.

Шаг пятый. Подставляем p_1, p_2 , полученные на предыдущем шаге в (10.4):

$$\frac{(m + \Delta m)}{\mu V} R(T + \Delta T) = \frac{m}{\mu V} RT + \frac{dp}{dT} \Delta T$$

Домножим на μV и раскроем скобку:

$$(m + \Delta m)R(T + \Delta T) = mRT + \frac{dp}{dT} \Delta T \mu V$$

$$mRT + \Delta mRT + mR\Delta T + \Delta mR\Delta T = mRT + \frac{dp}{dT} \Delta T \mu V$$

Сократим слагаемые, пренебрежем величиной $\Delta mR\Delta T$, так как она мала по сравнению с остальными слагаемыми, и выразим ΔmRT :

$$\Delta mRT = \frac{dp}{dT} \Delta T \mu V - mR\Delta T$$

Получим m – из соотношения $p_1 V = \frac{m}{\mu} RT$:

$$m = \frac{p\mu V}{RT}$$

Выразим Δm , используя $\frac{dp}{dT}$ из второго шага и m :

$$\Delta m = \frac{1}{RT} \left(\frac{q\mu p_1}{RT^2} \Delta T \mu V - \frac{p_1 \mu V}{RT} R \Delta T \right) = \frac{1}{RT} \frac{p_1 V \mu}{T} \Delta T \left(\frac{\mu q}{RT^2} - 1 \right)$$

Задача 2. Найти зависимость давления насыщенного пара от температуры $p_{\text{нас}}(T)$.

Шаг первый. Наклон кривой фазового равновесия:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T(v_{\text{II}} - v_{\text{ж}})}$$

Удельным объемом жидкости по сравнению с удельным объемом пара пренебрегаем $v_{\text{ж}} = 0$.

Шаг второй. Удельный объем пара (см. задачу 1):

$$v_{\text{II}} = \frac{RT_{\text{пара}}}{\mu p_{\text{пара}}}$$

Шаг третий. Подставляем v_{II} (см. задачу 1) в уравнение из первого шага:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q\mu p}{RT^2}$$

Разделяем переменные:

$$\frac{dp}{p} = \frac{q\mu}{RT^2} dT$$

Допустим известно начальное состояние (p_0, T_0) . Тогда интегрируем в пределах (p_0, p) и (T_0, T) :

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{q\mu}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

Экспоненцируем с двух сторон:

$$p = p_0 e^{\frac{q\mu}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)}$$

Задача 3. Известно, что давление насыщенного пара зависит от температуры следующим образом $\ln p = -\frac{a}{T} - b \ln T + C$. $\nu = 1$ моль. Найти зависимость удельной теплоты парообразования от температуры $q(T)$.

Шаг первый. Пишем уравнение Клапейрона-Клаузиуса:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T(v_{\text{II}} - v_{\text{ж}})}$$

$v_{\text{ж}}$ – пренебрегаем.

Шаг второй.

$$v_{\text{п}} = \frac{RT}{\mu p}$$

Шаг третий.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q\mu p}{T^2 R}$$

Шаг четвертый.

$$\frac{dp}{p} = \frac{q\mu}{RT^2} dT$$

(Описание шагов 2, 3, 4 см. в задачах 1, 2)

Шаг пятый. Дифференцируем уравнение из условия задачи:

$$\frac{dp}{p} = \frac{a}{T^2} dT - b \frac{dT}{T}$$

Шаг шестой. Приравняем друг к другу уравнения из пятого и четвертого шагов:

$$\frac{a}{T^2} dT - b \frac{dT}{T} = \frac{q\mu}{RT^2} dT$$

Теперь сокращаем dT и выражаем q :

$$q = \frac{RT^2}{\mu} \left(\frac{a}{T^2} - \frac{b}{T} \right) = \frac{R}{\mu} (a - bT)$$



ФИЗИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА

teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ