

3. ТЕРМОДИНАМИКА И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

3.1. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

Совокупность физических величин, задающих состояние макроскопической системы, называют ее термодинамическими параметрами. Любую функцию термодинамических параметров называют функцией состояния системы.

Термодинамическими параметрами данной массы m идеального газа являются p — давление, V — объем, T — абсолютная температура, связанные уравнением состояния идеального газа (уравнением Менделеева-Клапейрона)

$$pV = \nu RT, \quad (1)$$

где $\nu = m/M$ — количество вещества, M — молярная масса газа, $R = 8,31 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$ — универсальная газовая постоянная.

Уравнение состояния реального газа (уравнение Ван-дер-Ваальса):

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

где a, b — постоянные (поправки Ван-дер-Ваальса), учитывающие силы взаимодействия между молекулами и объем молекул газа.

Основу термодинамики образуют три закона (начала).

Математически первый закон термодинамики сводится к утверждению, что если на элементарном участке процесса с бесконечно малым изменением термодинамических параметров система обменивается теплотой δQ с окружающей средой, а работа её сил давления при этом равна δA , то их разность является полным дифференциалом некоторой функции состояния U , т.е.

$$\delta Q - \delta A = dU. \quad (2)$$

Функцию U называют внутренней энергией системы.

Если обмен теплотой δQ сопровождается изменением температуры системы на dT , то

$$\delta Q = C dT, \quad (3)$$

где C — теплоемкость системы.

Если в окрестности некоторой точки поверхности, ограничивающей систему, происходит изменение её объема на dV , то

$$\delta A = p dV, \quad (4)$$

где p — давление в рассматриваемой точке.

С учетом (3) и (4) равенство (2) принимает вид дифференциального уравнения

$$dU = C dT - p dV.$$

Внутренняя энергия идеального и ван-дер-ваальсовского газов задаются соответственно формулами

$$U = \nu c_V T;$$

$$U = \nu c_V T - \nu^2 \frac{a}{V},$$

где $\nu = m/M$ — число молей газа, c_V — молярная теплоемкость газа при постоянном объеме.

Второй закон термодинамики, отрицающий возможность термодинамического процесса, единственным результатом которого является передача некоторого количества теплоты, полученного от менее нагретого тела, более нагретому, приводит к существованию функции состояния S , называемой энтропией системы, полный дифференциал которой удовлетворяет неравенству (неравенство Клаузиуса)

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \quad (5)$$

где δQ — малое количество теплоты, которым система обменивается с окружающей средой на элементарном участке произвольного термодинамического процесса вблизи абсолютной температуры T . Равенство выполняется для обратимого процесса. С учетом (2)—(4) неравенство (5) переписывается в виде

$$dS \geq \frac{1}{T}(dU + pdV).$$

Третий закон термодинамики утверждает, что при абсолютном нуле температуры любые изменения состояния системы происходят без изменения энтропии, т.е.

$$\Delta S|_{T=0} = 0.$$

Термодинамический процесс, происходящий в теплоизолированной системе (т.е. без теплообмена с окружающей средой) называется адиабатическим. Из (5) вытекает, что энтропия теплоизолированной системы никогда не убывает, т.е. $dS \geq 0$, а обратимый адиабатический процесс является изоэнтропийным.

Термодинамический процесс, у которого конечное состояние совпадает с начальным, называется циклом.

Коэффициент полезного действия цикла (тепловой машины) η определяется отношением работы A сил давления системы за цикл, к поглощенному при этом из окружающей среды (нагревателя) количеству теплоты Q_1 :

$$\eta = \frac{A}{Q_1}.$$

Задача 3.1. Найти связь между теплоемкостями идеального газа в изохорическом ($V = const$) и изобарическом ($p = const$) процессах.

Решение. Обозначая теплоемкость газа в изохорическом процессе через C_V и учитывая, что в этом процессе $dV = 0$, в соответствии с первым законом термодинамики запишем

$$dU = C_V dT. \quad (1)$$

В изобарическом процессе газ совершает работу и поэтому при изменении его температуры на dT дифференциал его внутренней энергии

$$dU = C_p dT - pdV = C_p dT - d(pV) = C_p dT - d(\nu RT) = (C_p - \nu R)dT. \quad (2)$$

где C_p — теплоемкость газа при постоянном давлении. При выводе (2) мы учли уравнение состояния идеального газа $pV = \nu RT$.

Из опыта Джоуля по свободному расширению газа в пустоту следует, что внутренняя энергия идеального газа является функцией только абсолютной температуры T . Поэтому при одинаковом изменении температуры выражения (1) и (2) равны друг другу, и, следовательно,

$$C_V = C_p - \nu R. \quad (3)$$

Для молярных теплоемкостей $c = C/\nu$ из (3) очевидно получаем

$$c_p - c_v = R.$$

Таким образом, теплоемкость газа зависит от способа его нагревания.

Задача 3.2. Найти уравнение, связывающее термодинамические параметры идеального газа при адиабатическом процессе (уравнение адиабаты).

Решение. В адиабатическом процессе на любом его участке $\delta Q = 0$. Поэтому

$$dU = -pdV. \quad (1)$$

Но для идеального газа

$$U = \nu c_v T = \frac{c_v}{R} pV.$$

Следовательно,

$$dU = \frac{\partial U}{\partial p} dp + \frac{\partial U}{\partial V} dV = \frac{c_v}{R} V dp + \frac{c_v}{R} p dV. \quad (2)$$

Подставляя (2) в (1), приходим к уравнению

$$\frac{c_v}{R} V dp = - \left(\frac{c_v}{R} + 1 \right) p dV = - \frac{c_p}{R} p dV. \quad (3)$$

Здесь мы учли результат решения предыдущей задачи: $C_p = R + c_v$.

Разделяя теперь в (3) переменные и вводя обозначение

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v}, \quad (4)$$

получаем уравнение

$$\frac{dp}{p} = -\gamma \frac{dV}{V},$$

интегрирование которого дает

$$\ln p = -\gamma \ln V + \ln const.$$

Следовательно,

$$pV^\gamma = const.$$

Это и есть искомое уравнение адиабаты. Показатель степени γ , определяемый формулой (4), называют показателем адиабаты.

Задача 3.3. Найти энтропию идеального газа как функцию p и V . Показатель адиабаты газа — γ .

Решение. На любом элементарном участке обратимого термодинамического процесса дифференциал энтропии

$$dS = \nu c_v \frac{dT}{T} + p \frac{dV}{T}. \quad (1)$$

Логарифмируя уравнение состояния идеального газа, получаем

$$\ln p + \ln V = \ln(\nu R) + \ln T. \quad (2)$$

Дифференцирование уравнения (2) дает

$$\frac{dp}{p} + \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}.$$

Подставляя $\frac{dT}{T}$ в (1) и снова используя уравнение Менделеева-Клапейрона, перепишем (1) в виде

$$dS = \nu c_v \frac{dp}{p} + \nu(c_v + R) \frac{dV}{V} = \nu c_v \left(\frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} \right). \quad (3)$$

Интегрируя (3), находим

$$S = \nu c_V (\ln p + \gamma \ln V) + const = \frac{\nu R}{\gamma - 1} \ln(pV^\gamma) + const.$$

Из полученного выражения очевидно следует, что обратимый адиабатический процесс, описываемый уравнением $pV^\gamma = const$, является изоэнтропийным, т.е. $S = const$.

Задача 3.4. Один моль идеального газа с показателем адиабаты γ расширяется от давления $p_1 = \frac{5}{4} p_{\min}$ до $p_2 = p_{\min}$ по закону $T = T_0 + \alpha V^2$, где T_0 и α — положительные константы, p_{\min} — наименьшее возможное давление в этом процессе. Найдите теплоту, поглощенную газом.

Решение. Найдём, прежде всего, p_{\min} . В соответствии с уравнением состояния идеального газа и условием задачи

$$pV = RT = R(T_0 + \alpha V^2),$$

откуда

$$p = R \left(\frac{T_0}{V} + \alpha V \right). \quad (1)$$

Исследуем функцию (1) на экстремум. Для этого возьмем производные по V :

$$p' = R \left(-\frac{T_0}{V^2} + \alpha \right), \quad (2)$$

$$p'' = \frac{2RT_0}{V^3} > 0. \quad (3)$$

На основании неравенства (3) заключаем, что функция (1) действительно имеет минимум. Тогда, приравнявая выражение (2) к нулю, находим объём V_m , отвечающий минимальному давлению

$$V_m = \sqrt{\frac{T_0}{\alpha}},$$

и, следовательно,

$$p_{\min} = R \left(\frac{T_0}{V_m} + \alpha V_m \right) = 2R\sqrt{\alpha T_0}.$$

Таким образом, давление в процессе изменяется от $p_1 = \frac{5}{2} R\sqrt{\alpha T_0}$ до $p_2 = 2R\sqrt{\alpha T_0}$, а объём от V_1 до $V_2 = \sqrt{\frac{T_0}{\alpha}}$. Объём V_1 найдём из уравнения, вытекающего из (1) при $p = p_1$:

$$\alpha R V_1^2 - \frac{5}{2} R \sqrt{\alpha T_0} V_1 + RT_0 = 0. \quad (4)$$

Корни уравнения (4):

$$(V_1)_{1,2} = \frac{(5 \pm 3) \sqrt{\frac{T_0}{\alpha}}}{4} = \frac{(5 \pm 3) V_2}{4}.$$

Так как по условию $V_1 < V_2$, то

$$V_1 = \frac{1}{2} V_2 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{T_0}{\alpha}}.$$

В соответствии с первым законом термодинамики теплота, поглощенная газом в рассматриваемом процессе,

$$Q = U_2 - U_1 + \int_{V_1}^{V_2} p dV = c_V \alpha (V_2^2 - V_1^2) + \int_{V_1}^{V_2} R \left(\frac{T_0}{V} + \alpha V \right) dV =$$

$$= RT_0 \ln \frac{V_2}{V_1} + \alpha \left(c_V + \frac{R}{2} \right) (V_2^2 - V_1^2) = RT_0 \ln 2 + \left(c_V + \frac{R}{2} \right) \frac{3}{4} T_0.$$

Поскольку $c_V = \frac{R}{\gamma - 1}$, то $c_V + \frac{R}{2} = \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1} \cdot \frac{R}{2}$, и поэтому

$$Q = RT_0 \left(\ln 2 + \frac{3}{8} \cdot \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1} \right).$$

Задача 3.5. Один моль идеального газа расширяется по закону $pV^2 = \alpha$, $\alpha = const$. Какова его молярная теплоемкость в этом процессе? Нагревается или охлаждается газ?

Решение. Из уравнения состояния идеального газа находим зависимость между температурой и объемом одного моля газа:

$$T = \frac{pV}{R} = \frac{\alpha}{VR}, \quad (1)$$

т.е. при увеличении объема газ охлаждается.

Согласно первому началу термодинамики,

$$cdT = c_V dT + pdV. \quad (2)$$

Из уравнения состояния идеального газа следует, что

$$pdV = RdT - Vdp. \quad (3)$$

Так как по условию $p = \frac{\alpha}{V^2}$, то

$$dp = -\frac{2\alpha}{V^3} dV.$$

Продифференцировав равенство (1), получаем

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

Тогда

$$Vdp = -\frac{2\alpha}{V^2} dV = 2RdT. \quad (4)$$

Подставляя (4) в (3), а (3) в (2), приходим к равенству

$$cdT = c_V dT + RdR - 2RdT = (c_V - R)dT,$$

откуда

$$c = c_V - R.$$

Таким образом, молярная теплоемкость в рассматриваемом процессе меньше не только c_p , но и c_V .

Задача 3.6. Один моль идеального газа с показателем адиабаты γ совершает циклический процесс (рис. 3.1). Начальная температура равна T . Газ изотермически расширяется (участок AB) так, что его давление падает в n раз. Затем, сжимаясь адиабатически (участок BC) и изобарически (участок CA), газ возвращается в первоначальное состояние. Найти работу сил давления газа в этом процессе.

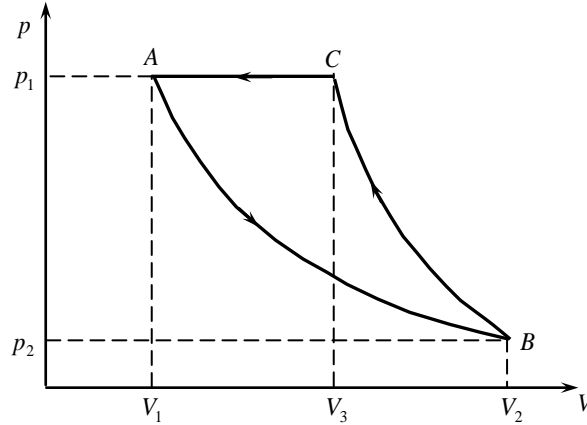


Рис. 3.1

Решение. Работа, совершаемая газом в цикле, равна сумме работ на каждом его участке:

$$A = A_{AB} + A_{BC} + A_{CA}. \quad (1)$$

На участке AB газ изотермически расширяется, совершая работу

$$A_{AB} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{p_1}{p_2} = RT \ln n. \quad (2)$$

При получении (2) учтено, что в изотермическом процессе $p_1 V_1 = p_2 V_2$.

При адиабатическом сжатии

$$pV^\gamma = p_2 V_2^\gamma.$$

Поэтому

$$A_{BC} = \int_{V_2}^{V_3} p dV = p_2 V_2^\gamma \int_{V_2}^{V_3} \frac{dV}{V^\gamma} = \frac{p_2 V_2^\gamma}{1-\gamma} \left(\frac{1}{V_3^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_2^{\gamma-1}} \right).$$

Так как, согласно уравнению Пуассона $V_3 = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{1}{\gamma}} V_2$, то

$$A_{BC} = \frac{p_2 V_2^\gamma}{\gamma-1} \cdot \frac{1}{V_2^{\gamma-1}} \left[1 - \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right] = \frac{p_2 V_2}{\gamma-1} \left[1 - \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right] = \frac{RT}{\gamma-1} \left[1 - n^{-\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right]. \quad (3)$$

Здесь мы снова учли, что $p_1 V_1 = p_2 V_2 = RT$, а давление в точке C $p_C = p_1$, поскольку на участке CA процесс изобарический.

При изобарическом сжатии

$$\begin{aligned} A_{CA} &= \int_{V_3}^{V_1} p_1 dV = p_1 (V_1 - V_3) = p_1 V_1 - p_1 V_3 = RT - p_1 \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{1}{\gamma}} V_2 = \\ &= RT - p_1 \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{1}{\gamma}} \frac{p_1 V_1}{p_2} = RT \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{1}{\gamma}-1} \right] = RT \left[1 - \left(\frac{1}{n} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \right] = RT \left[1 - n^{-\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right]. \end{aligned} \quad (4)$$

Подставляя (2)—(4) в (1), окончательно получаем

$$A = RT \left[\ln n + \frac{\gamma}{\gamma - 1} \left(1 - n^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right) \right].$$

Задача 3.7. Моль идеального газа с показателем адиабаты γ совершает циклический процесс, в котором точки 2 и 4 лежат на одной изотерме (рис. 3.2). В состояниях 1 и 3 газ имеет соответственно температуры T_1 и T_3 . Определить КПД цикла.

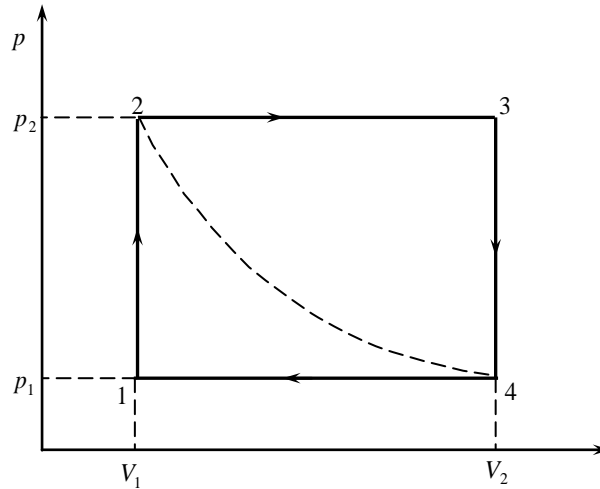


Рис. 3.2

Решение. По определению КПД цикла

$$\eta = \frac{A}{Q_1}, \quad (1)$$

где A — работа, совершенная газом за цикл, Q_1 — поглощенная от нагревателя теплота.

Работа, совершенная газом за цикл, численно равна площади цикла на pV -диаграмме, т.е.

$$A = (p_2 - p_1)(V_2 - V_1).$$

Раскрывая скобки и учитывая, что $pV = RT$, получаем

$$A = p_2 V_2 - p_1 V_2 - p_2 V_1 + p_1 V_1 = RT_3 - RT_4 - RT_2 + RT_1, \quad (2)$$

где T_2 и T_1 — температуры газа в состояниях 2 и 4.

Учитывая, что точки 2 и 4 лежат на одной изотерме, заключаем, что $T_2 = T_4 \equiv T$. Для того чтобы найти T , запишем уравнения, отвечающие изохорам $1 \rightarrow 2$ и $3 \rightarrow 4$:

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T} \quad (3)$$

и

$$\frac{p_2}{T_3} = \frac{p_1}{T}. \quad (4)$$

Из (3) и (4) находим

$$T = \sqrt{T_1 T_3}. \quad (5)$$

Подставляя (5) в (2), получаем

$$A = R(\sqrt{T_3} - \sqrt{T_1})^2. \quad (6)$$

Найдем теперь теплоту Q_1 , поглощенную газом от нагревателя. Она поглощается на участке цикла $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$, так как именно здесь в соответствии с уравнениями изохоры и изобары происходит рост температуры.

Таким образом,

$$Q_1 = c_V(T - T_1) + c_P(T_3 - T) = c_V(\sqrt{T_1 T_3} - T_1) + c_P(T_3 - \sqrt{T_1 T_3}) = (c_V \sqrt{T_1} + c_P \sqrt{T_3})(\sqrt{T_3} - \sqrt{T_1}),$$

или, принимая во внимание, что $c_V = \frac{R}{\gamma - 1}$, а $c_P = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$,

$$Q = \frac{R}{\gamma - 1}(\sqrt{T_1} + \gamma \sqrt{T_3})(\sqrt{T_3} - \sqrt{T_1}). \quad (7)$$

Подставляя (6) и (7) в (1), находим КПД цикла

$$\eta = \frac{\gamma - 1 (\sqrt{T_3} - \sqrt{T_1})}{\sqrt{T_1} + \gamma \sqrt{T_3}}.$$

Задача 3.8. Один моль реального газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса, изотермически расширяется от объема V_1 , до объема V_2 . Определить совершенную газом работу и количество теплоты, поглощенной газом. Ван-дер-Ваальсовские поправки считать известными.

Решение. 1. Работа, совершенная газом при расширении, определяется равенством

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V - b} dV - \int_{V_1}^{V_2} \frac{a}{V^2} dV = RT \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} + a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right).$$

2. Количество теплоты, поглощенное газом, определяется первым законом термодинамики $Q = \Delta U + A$. Изменение внутренней энергии реального газа при изотермическом расширении

$$\Delta U = -a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right).$$

Следовательно,

$$Q = RT \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b}.$$

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Найти максимальную возможную температуру идеального газа в каждом из нижеследующих процессов: а) $p = p_0 - \alpha V^2$; б) $p = p_0 e^{-\beta V}$, где p_0 , α , β — положительные константы; V — объем одного моля газа.

Ответ: а) $T_{\max} = \frac{2p_0}{3R} \sqrt{\frac{p_0}{3\alpha}}$; б) $T_{\max} = \frac{p_0}{e\beta R}$.

2. Первоначальный объем газа равен V_0 . Идеальный газ расширяется по закону $p = \beta V$ до объема αV_0 , a и b — некоторые положительные константы. Найти теплоту, поглощенную газом в этом процессе. Показатель адиабаты — g .

Ответ: $Q = \frac{1}{2} \beta V_0^2 (\alpha^2 - 1) \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1}$.

3. Найти уравнение, связывающее термодинамические параметры идеального газа в процессе, происходящем с постоянной теплоемкостью C (уравнение политропы).

Ответ: $pV^n = \text{const}$, $n = \frac{C - C_p}{C - C_v}$ (n — показатель политропы).

4. Внутри закрытого с обоих концов горизонтального цилиндра находится поршень. Первоначально поршень делит цилиндр на две равные части объемом V_0 каждая, в которых находится идеальный газ одинаковой температуры и давления c . Какую минимальную работу необходимо совершить, чтобы, медленно передвигая поршень, изотермически увеличить объем одной части газа в h раз по сравнению с объемом другой. Масса поршня и трение его о стенки сосуда пренебрежимо малы.

Ответ: $A = p_0 V_0 \ln \frac{(1 + \eta)^2}{4\eta}$.

5. Идеальный газ с показателем адиабаты γ совершает процесс по закону $p = p_0 - \alpha V$, где p_0 и α — положительные константы, V — объем газа. При каком значении объема V_m энтропия газа окажется максимальной.

Ответ: $V_m = \frac{\gamma p_0}{\alpha(1 + \gamma)}$.

6. Идеальный газ участвует в двух процессах $1A2$ и $1B2$ (рис. 3.3). Показать, что количества теплоты, поглощенные газом в этих процессах различны, а изменение энтропии одно и то же.

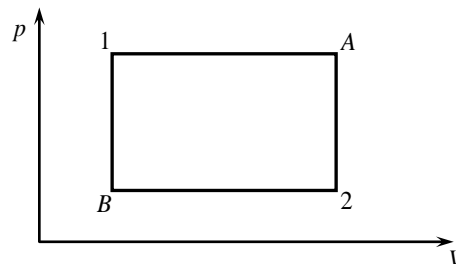


Рис. 3.3

7. Сосуд разделен перегородкой на две равные части, содержащие химически не реагирующие идеальные газы. Масса первого газа — m_1 , второго — m_2 . Давления и температуры газов одинаковы. В перегородке открыли отверстие, и газы перемешались. Найти изменение энтропии рассматриваемой системы, если молярные массы первого и второго газов равны соответственно M_1 и M_2 .

Ответ:

$$\Delta S = R \left(\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2} \right) \ln 2.$$

8. Идеальный газ совершает цикл, указанный на рис. 3.4, где участок $3 \rightarrow 1$ представляет собой часть эллипса с полуосями p_0 и V_0 . Найти работу сил давления газа за цикл.

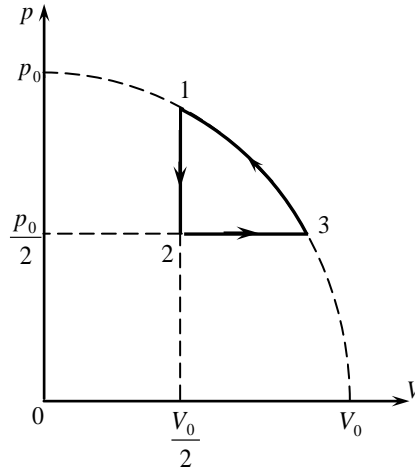


Рис. 3.4

Ответ: $A = \frac{1}{4} p_0 V_0 \left(\sqrt{3} - \frac{\pi}{3} - 1 \right) < 0.$

9. Идеальный газ с показателем адиабаты γ совершает цикл, изображенный на рис. 3.5. За время цикла абсолютная температура газа изменяется в τ раз. Найти КПД цикла.

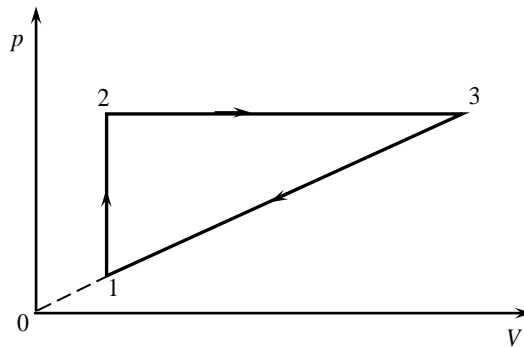


Рис. 3.5

Ответ: $\eta = \frac{(\gamma - 1)(\sqrt{\tau} - 1)}{2(\gamma\sqrt{\tau} + 1)}.$

10. Газ совершает цикл, в пределах которого абсолютная температура изменяется в n раз. Цикл имеет вид, показанный: а) на рис. 3.6; б) на рис. 3.7, где T — абсолютная температура, S — энтропия. Найти КПД каждого цикла.

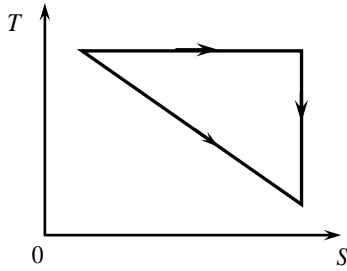


Рис. 3.6

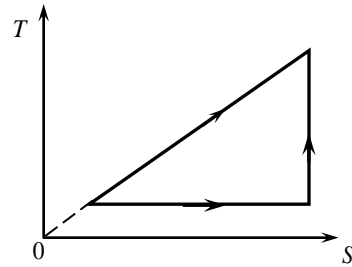


Рис. 3.7

Ответ: а) $\eta = \frac{n-1}{2n}$; б) $\eta = \frac{n-1}{n+1}$.

11. Найти энтропию ν молей реального газа с заданными c_V и b как функцию термодинамических параметров T и V .

Ответ: $S = \nu c_V \ln T + \nu R \ln(V - \nu b) + const$.

12. Один моль реального газа адиабатически расширяется в пустоту от начального объема V_1 до конечного объема V_2 . Найти изменение температуры ΔT в этом процессе. Ван-дер-ваальсовскую поправку a и молярную теплоемкость c_V считать известными.

Ответ: $\Delta T = \frac{a}{c_V} \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) < 0$.