

Семинар 1. Первое начало термодинамики. Идеальный газ. Скорость звука в газах.

Клименок Кирилл Леонидович

01.02.2023

1 Теоретическая часть

Мы начинаем наш курс термодинамики, и здесь, как написал один из моих бывших студентов, *shit gets real*. Этот курс будет существенно отличаться от школьного тем, что мы будем выстраивать некоторые общие положения, характерные для термодинамических систем в целом, а не только для идеального газа.

По своей структуре, он состоит из 2 частей: собственно термодинамики и статистической физики. в термодинамическом описании мы будем пользоваться небольшим количеством параметров для описания систем и познакомимся с привычными нам явлениями, которые нас окружают. В части статистической физики, мы будем использовать методы теории вероятности и статистики, чтобы получить аналогичные законы для систем, но уже используя их микроскопическое описание.

По рекомендациям к курсу все будет максимально стандартно: кратко, но емко, — Кириченко, довольно кратко, альтернативное изложение — Иродов, энциклопедично и много — Сивухин, для особых эстетов — Фейнман. К задачам также все классически — Овчинкин очно и в записях и альтернативные источники.

Все церемонии соблюдены, можно начинать!

1.1 Предмет изучения и аксиоматика

Начнем с предмета изучения. Краткое описание: термодинамика изучает термодинамические системы. То есть это системы, которые состоят из большого числа частиц и так просто на языке механики мы с ними не управимся. Это означает, что нам надо что-то придумать и описывать их малым числом параметров. Такие системы вы знаете, например идеальный газ. Для него мы можем записать координаты и импульсы каждой отдельной частицы (это будут микропараметры), но их слишком много для решения, поэтому можно говорить об объеме, давлении и температуре, как о макропараметрах для описания системы целиком.

Как и любой курс физики, термодинамика начинается с аксиоматики, которая описывает явный набор наших эмпирических фактов об окружающем мире. И тут, в зависимости от трактовки, все начинается с того, что вводится понятие термодинамического равновесия и стремления системы к нему при постоянных и однородных внешних условиях (т.н. «минус первое начало»). Далее вводится внутренняя энергия, как функция объема и температуры и сама температура. Но строгого определения этой величине мы пока не даем. Далее следует то, что условие теплового равновесия транзитивное и, следовательно можно ввести температуру как функцию состояния и связывать ее

с эталоном, например, говорить про «идеально-газовую» температуру, которая однозначно определена через кинетическую энергию молекул газа.

Ну и самым важным для нас является утверждение первого начала, т.е. закон сохранения энергии:

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

A — это работа самой системы, Q — количество теплоты, которое вкачивается в систему, которое соответствует изменению внутренней энергии без учета макроскопической работы. Разные буквы d и δ соответственно показывают дифференциал функции состояния и элементарное изменение чего-то внешнего, что не является параметром системы.

И последнее, что мы вводим это понятие равновесного термодинамического процесса. Это такой процесс, в котором ТД система проходит множеств равновесных состояний, при изменении макропараметров. Если говорить об этом в терминах времени релаксации, то изменение параметров проходит медленнее, чем релаксация системы в равновесие.

1.2 Идеальный газ и уравнение состояния

В этом блоке я напомню идеи, которые были в школе для идеального газа и попробую их немного обобщить. Так как мы уже поняли, что идеальный газ для нас является термодинамической системой, то мы можем попытаться связать его макропараметры и получить уравнение состояния:

$$f(P, V, T) = 0$$

В случае идеального газа это будет максимально просто получится вот такая штука:

$$P = \frac{2}{3}n\langle E \rangle \Leftrightarrow PV = NkT \Leftrightarrow PV = \nu RT$$

А выражение для внутренней энергии будет выглядеть:

$$U = \frac{i}{2}NkT = \frac{i}{2}\nu RT$$

i — число степеней свободы молекулы газа (3 для одноатомных, 5 для двухатомных и линейных, 6 для многоатомных нелинейных, все при температурах близких к нормальным).

Еще на лекции мы вывели уравнение адиабаты для идеального газа:

$$PV^\gamma = \text{const}; \gamma = \frac{C_P}{C_V}$$

но здесь мы его обобщим. Также, мы скажем, что звук — это адиабатический процесс, и его скорость в газах будет:

$$c_{\text{зв}} = \sqrt{\gamma \frac{RT}{\mu}}$$

2 Практическая часть

2.1 Задача 1.1

Условие Доказать, что если три величины x, y, z связаны функциональным уравнением $f(x, y, z) = 0$, то их производные $(\partial x / \partial y)_z, (\partial y / \partial z)_x, (\partial z / \partial x)_y$ удовлетворяют соотношению:

$$(\partial x / \partial y)_z (\partial y / \partial z)_x (\partial z / \partial x)_y = -1$$

Решение Это первый класс задач, с которым мы познакомимся в этом семестре и он очень хорошо коррелирует с той математикой, которой вы будете учиться на матане. А именно мы будем работать с функциями многих переменных и тем, как эти функции дифференцировать и получать из них не очевидные соотношения. Просто напомним, что частная производная функции многих переменных — это обычная производная функции от параметра, когда остальные переменные считаются постоянными. Тут имеет смысл также записать полный дифференциал такой функции:

$$f(x, y, z) = 0 \rightarrow df = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right)_{y,x} dz = 0$$

Теперь давайте посмотрим на $(\partial x / \partial y)_z$. Это производная при постоянном z , что означает, что формально $dz = 0$. Подставим это в выражение для нашего полного дифференциала:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) dy = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = - \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)}{\left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)}$$

Аналогично можно получить и другие выражения для других производных:

$$\left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x = - \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial z} \right)}{\left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)}; \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = - \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)}{\left(\frac{\partial f}{\partial z} \right)}$$

Далее все конечно тривиально: просто перемножаем их все между собой и видим, что все сокращается, и получается необходимое равенство:

$$(\partial x / \partial y)_z (\partial y / \partial z)_x (\partial z / \partial x)_y = -1$$

У вас может возникнуть вопрос: а зачем все это? В целом вопрос абсолютно правильный и ответ на него вот какой: в термодинамической части нашего курса окажется необходимым уметь работать с разными частными производными и такого рода задания не должны вас смущать. Например, нам может понадобиться представить соотношение между C_P и C_V в общем виде, а не для идеального газа, где они отличаются на универсальную газовую постоянную и там как раз понадобится умение хитро обращаться с этими производными. Вот выражение для теплоемкости в общем виде:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{dU(T, V) + PdV}{dT} = \frac{\frac{\partial U}{\partial T} dT + \frac{\partial U}{\partial V} dV + PdV}{dT} = \frac{\partial U}{\partial T} + \left[P + \frac{\partial U}{\partial V} \right] \frac{\partial V}{\partial T}$$

2.2 Задача 1.38 - 1.40

Условие Это класс задач на политропические процессы и некоторые игры с интегрированием дифференциальных соотношений макропараметров.

Политропическим процессом называется процесс, происходящий с постоянной теплоемкостью C . Кривая, изображающая политропический процесс, называется политропой. Найти уравнение политропы для идеального газа, теплоемкость C_V которого не зависит от температуры. Рассмотреть частные случаи: 1) $C = C_V$; 2) $C = C_P$; 3) $C = 0$; 4) $C = \infty$.

При некотором политропическом процессе гелий был сжат от начального объема в 4 л до конечного объема в 1 л. Давление при этом возросло от 1 до 8 атм. Найти теплоемкость C всей массы гелия, если его начальная температура была 300 К

Решение Для начала надо получить уравнение политропы в явном виде. Для этого запишем первое начало, с учетом определения теплоемкости:

$$CdT = dU + PdV = C_V dT + PdV \Rightarrow (C - C_V)dT = \frac{RT}{V}dV$$

Это дифференциальное уравнение, в котором разделяются переменные:

$$(C - C_V)\frac{dT}{T} = R\frac{dV}{V} \Rightarrow (C - C_V)\frac{dT}{T} = (C_P - C_V)\frac{dV}{V} \Rightarrow \frac{dT}{T} = \frac{C_P - C_V}{C - C_V} \frac{dV}{V} = (1 - n)\frac{dV}{V}$$

После интегрирования имеем:

$$TV^{n-1} = \text{const}; n - 1 = \frac{C_V - C_P}{C - C_V}; n = \frac{C - C_P}{C - C_V}$$

В данном случае эти ухищрения с показателем степени уместны, так как принят именно показатель политропы n .

Теперь перепишем это уравнение через другие параметры, а именно давление и объем. Для этого запишем уравнение состояния:

$$\frac{PV}{T} = \text{const} \Rightarrow T \propto PV \Rightarrow TV^{n-1} \propto PV \cdot V^{n-1} \propto PV^n = \text{const}$$

Это и есть каноничное уравнение политропы. Ну и третья форма записи: $T^n P^{1-n} = \text{const}$ Теперь можно обсудить конкретные значения теплоемкостей:

$C = C_V$	$n \rightarrow \infty; T^n/P^{n-1} = \text{const} \sim T/P = \text{const}$ — изохора
$C = C_P$	$n = 0; P = \text{const}$ — изобара
$C = 0$	$n = C_P/C_V = \gamma; PV^\gamma = \text{const}$ — адиабата
$C = \infty$	$n = 1; PV = \text{const}$ — изотерма

Теперь перейдем к расчетной задаче. Тут очевидно нам дали начальное и конечное состояние газа. По ним надо найти показатель политропы и вытащить оттуда. Единственная проблема — все выражения выше записаны для одного моля газа. Если молей будет ν , то через молярные теплоемкости показатель политропы выражается так:

$$n = \frac{C - \nu C_P}{C - \nu C_V}$$

Таким образом из уравнения политропы мы находим показатель и теплоемкость:

$$n = \ln \frac{V_1}{V_2} / \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\ln 4}{\ln 8} = \frac{2}{3} \Rightarrow C = \nu(3C_V - 2C_P) = \frac{P_1 V_1}{RT} (3C_V - 2C_P)$$

2.3 Задача 1.54

Условие Моль идеального газа нагревают в цилиндре под невесомым поршнем, удерживаемым в положении равновесия пружиной, подчиняющейся закону Гука (см. рис.). Стенки цилиндра и поршень адиабатические, а дно проводит тепло. Начальный объем газа V_0 , при котором пружина не деформирована, подобран так, что $P_0 S^2 = kV_0$, где P_0 — наружное атмосферное давление, S — площадь поршня, k — коэффициент упругости пружины. Найти теплоемкость газа для этого процесса.

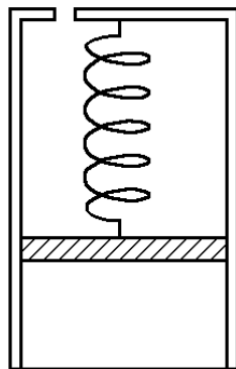


Рис. 1: К задаче 1.54

Решение Эта задачка просто продвинутая школьная, просто с хитрыми внешними условиями, не больше.

Для начала надо записать, что происходит с давлением газа в произвольный момент при нагревании. Единственное, как мы это можем сделать — через закон Гука и равновесие давления газа:

$$SdP = k\Delta V/S \Rightarrow P(V) = kV/S^2$$

Теперь надо подумать о том, как найти теплоемкость. Для этого воспользуемся общим выражением для теплоемкости из задачи 1.1. Но его можно упростить, так как внутренняя энергия идеального газа не зависит от объема:

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} + P \frac{\partial V}{\partial T} = C_V + P \frac{\partial V}{\partial T}$$

Вот тут можно в принципе и остановиться, сказав, что у нас идеальный газ, для него известно уравнение состояния и из него можно эту производную выразить. Но я покажу еще один лайфхак, для упрощения работы с такими производными, которые не очевидны сходу:

$$f(P, V, T) = \frac{PV}{T} + const = 0 \Rightarrow df = \frac{V}{T}dP + \frac{P}{T}dV - \frac{PV}{T^2}dT = \frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} - \frac{dT}{T} = 0$$

А из полученной связи объема и давления можно получить, что:

$$\frac{dP}{P} = \frac{dV}{V}$$

Окончательно, связь между температурой и объемом можно записать как

$$\frac{2dV}{V} = \frac{dT}{T} \Rightarrow \frac{dV}{dT} = \frac{V}{2T}$$

Теперь подставляем это в выражение для теплоемкости и получаем:

$$C = C_V + P \frac{\partial V}{\partial T} = C_V + \frac{PV}{2T} = C_V + \frac{R}{2}$$

2.4 Задача 1.87

Условие Теплоизолированный сосуд разделен тонкой неподвижной теплопроводящей перегородкой АВ на две части. В левой находится моль газообразного водорода, в правой – моль газообразного гелия (см. рис.). Начальное состояние системы равновесное, причем оба газа имеют одинаковое давление P_0 и одинаковую температуру $T_0 = 293$ К. Затем поршень CD адиабатически и квазистатически выдвигают, в результате чего объем гелия увеличивается в 2 раза. Какова будет установившаяся температура обоих газов после расширения?

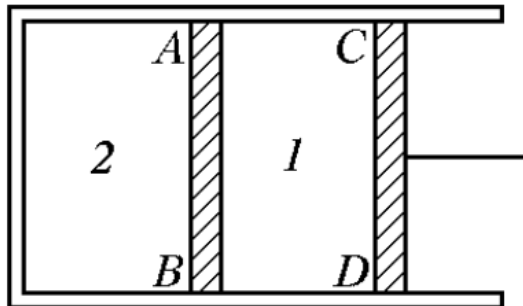


Рис. 2: К задаче 1.87

Решение В этой задаче очевидно хочется записать первое начало в условиях адиабатичности:

$$dU_H + dU_{He} + \delta A_{He} = 0 \Rightarrow C_{V,H}dT + C_{V,He}dT + P_{He}dV_{He} = 0$$

а дальше все просто — разделяем переменные и интегрируем:

$$\frac{dV_{He}}{V_{He}} = -\frac{(C_{V,H} + C_{V,He})}{R} \frac{dT}{T} \Rightarrow \ln \frac{V}{V_0} = -\frac{(C_{V,H} + C_{V,He})}{R} \ln \frac{T}{T_0}$$

Окончательный ответ:

$$T = T_0 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{R}{(C_{V,H} + C_{V,He})}} = \frac{T_0}{2^{1/4}}$$

2.5 Задача 2.6

Условие Измерением скорости звука в газе можно контролировать его чистоту. С какой относительной точностью $\Delta v/v$ нужно измерить скорость звука в гелии, чтобы можно было заметить в нем примесь аргона ($\mu = 40$ г/моль) в количестве 1% (по количеству молей)?

Решение Эта задачка в большей степени на те же самые соотношения, которые мы получали и выше, просто применяются они к формуле для скорости звука, просто с учетом более сложного состава. Для этого давайте сначала запишем выражения для эффективных молярной массы и показателя адиабаты:

$$\langle \mu \rangle = \frac{\nu_{He}\mu_{He} + \nu_{Ag}\mu_{Ag}}{\nu_{He} + \nu_{Ag}}; \langle \gamma \rangle = \frac{\nu_{He}C_{P,He} + \nu_{Ag}C_{P,Ag}}{\nu_{He}C_{V,He} + \nu_{Ag}C_{V,Ag}}$$

нам везет, так как и аргон, и гелий это одноатомные газы, поэтому для них теплоемкости одинаковые, что дает нам возможность сказать, что $\langle \gamma \rangle = \gamma_{He} = 5/3$.

Теперь можно посмотреть влияние молярной массы. Введем долю аргона как $\alpha = \nu_{Ag}/(\nu_{He} + \nu_{Ag})$, тогда молярная масса будет:

$$\langle \mu \rangle = (1 - \alpha)\mu_{He} + \alpha\mu_{Ag}$$

А ее отличие от молярной массы чистого гелия:

$$\Delta\mu = \langle \mu \rangle - \mu_{He} = \alpha(\mu_{Ag} - \mu_{He})$$

Ну и наконец давайте запишем влияние изменения молярной массы на скорость звука. Идея ровно такая же как в первых лабах для расчета погрешностей. Мы предполагаем изменения молярной массы малым и заменяем ее на производную:

$$\frac{\Delta v}{v} = -\sqrt{\gamma RT} \frac{1}{2\mu^{3/2}} \Rightarrow \frac{\Delta v}{v} = \frac{1}{2} \frac{\Delta\mu}{\mu} = \frac{1}{2} \frac{\alpha(\mu_{Ag} - \mu_{He})}{\mu_{He}} = \frac{1}{2} \frac{0.01 \cdot 36}{4} = 4.5\%$$

2.6 Комментарии к задачам из задания

Нулевки Задачки на определение внутренней энергии, интегрирование работы и применение того принципа, о котором я говорил в 2.6

Задача 1.40 Решена

Задача 1.47 Должна вам напомнить задачу 1.54, а можно попробовать явной найти показатель адиабаты в таком процессе, подогнав его к формуле политропы

Задача 1.54 Решена

Задача 1.75 Можно аккуратно записать адиабату для каждой компоненты газа, или можно найти среднее значение для показателя адиабаты смеси.

Задача 1.83 Опять задача на смесь одно-и двухатомного газа, но надо найти теплоемкость.

Задача 1.87 Решена

Задача 1.100 Почти полная аналогия с задачей 1.87 и выводом уравнения политропы, только надо аккуратно реализовать условие.

Задача 2.6 Решена