

Термодинаміка

SENIOR CONTRIBUTING AUTHORS

SAMUEL J. LING, TRUMAN STATE UNIVERSITY

JEFF SANNY, LOYOLA MARYMOUNT UNIVERSITY

WILLIAM MOEBS, FORMERLY OF LOYOLA MARYMOUNT UNIVERSITY

<https://openstax.org/details/books/university-physics-volume-2>

Переклад з англійської

за редакцією

В. М Здешиц

Кривий Ріг

КДПУ

2023

Зміст

• Розділ 1. Температура і тепло	3
Вступ	3
1.1 Температура і теплова рівновага	4
1.2 Термометри та температурні шкали	5
1.3 Теплове розширення	9
1.4 Теплопередача, питома теплоємність і калориметрія	17
1.5 Зміни фази	27
1.6 Механізми теплопередачі	37
• Розділ 2. Кінетична теорія газів	61
Вступ	62
2.1 Молекулярна модель ідеального газу	62
2.2 Тиск, температура та середньоквадратична швидкість	74
2.3 Теплоємність і рівномірний розподіл енергії	87
2.4 Розподіл молекулярних швидкостей	93
• Розділ 3. Перший закон термодинаміки	101
Вступ	102
3.1 Термодинамічні системи	102
3.2 Робота, тепло та внутрішня енергія	105
3.3 Перший закон термодинаміки	109
3.4 Термодинамічні процеси	112
3.5 Теплоємність ідеального газу	117
3.6 Адіабатичні процеси для ідеального газу	119
• Розділ 4. Другий закон термодинаміки	123
Вступ	124
4.1 Зворотні та незворотні процеси	124
4.2 Теплові двигуни	127
4.3 Холодильники та теплові насоси	130
4.4 Формулювання другого закону термодинаміки	132
4.5 Цикл Карно	136
4.6 Ентропія	141
4.7 Ентропія в мікроскопічному масштабі	145

РОЗДІЛ 1

ТЕМПЕРАТУРА І ТЕПЛО

ВСТУП

Тепло і температура є важливими поняттями для кожного з нас щодня. Те, як ми одягаємося вранці, залежить від того, спекотний день чи холодний, і більшість того, що ми робимо, потребує енергії, яка, зрештою, надходить від Сонця. Вивчення тепла та температури є частиною розділу фізики, відомого як *термодинаміка*. Закони термодинаміки керують потоком енергії у Всесвіті. Їх вивчають у всіх галузях науки та техніки, від хімії до біології та екології. У цьому розділі ми досліджуємо *тепло* і *температуру*. Розрізнити ці терміни не завжди легко. *Тепло* - це потік енергії від одного об'єкта до іншого. Цей потік енергії спричинений різницею температур. Передача тепла може змінювати температуру, як і *робота*, інший вид передачі енергії, який є центральним у термодинаміці. Ми кілька разів повертаємося до цих основних ідей протягом наступних чотирьох розділів, і ви побачите, що вони впливають на все: від поведінки атомів і молекул до приготування їжі, погоди на Землі та життєвих циклів зірок.



Рис. 1.1. Туристи насолоджуються тепловим потоком і світлом, викликаними високою температурою. Усі три механізми теплопередачі мають відношення до цієї картини. Тепло, що витікає з вогню, також перетворює твердий сніг на рідку воду та пару

1.1. Температура та теплова рівновага

Навчальні цілі

Вивчивши цей розділ ви зможете:

- Визначати температуру та описувати її якісно
- Пояснити теплову рівновагу
- Пояснити нульовий закон термодинаміки.

Тепло знайоме кожному з нас. Після зимової прогулянки ми можемо відчувати, як вдома у наше тіло проникає тепло від гарячої кави чи чаю. Ми також можемо відчувати тепло, що покидає наше тіло, коли відчуваємо нічний холод або охолоджуючий ефект поту після тренування. Що таке тепло? Як ми це визначаємо і як це пов'язано з температурою? Які наслідки тепла і як воно перетікає з місця на місце? Ми виявимо, що, незважаючи на багатство явищ, невеликий набір фундаментальних фізичних принципів об'єднує ці предмети та пов'язує їх з іншими сферами. Ми починаємо з вивчення температури та способів її визначення та вимірювання.

Температура

Поняття температури розвинулося із загальних понять гарячого та холодного. Наукове визначення температури пояснює більше, ніж наше відчуття тепла та холоду. Як ви, можливо, вже дізналися, багато фізичних величин визначаються виключно з точки зору того, як вони спостерігаються або вимірюються, тобто вони визначаються *експериментально*. **Температура** визначається експериментально як кількість того, що ми вимірюємо за допомогою термометра. Як ми детально побачимо в наступному розділі про кінетичну теорію газів, температура пропорційна середній кінетичній енергії переноса, факт, який дає більш фізичне визначення. Різниця в температурі підтримує передачу тепла, або **теплообмін**, у всьому Всесвіті. **Теплопередача** — це переміщення енергії від одного місця або матеріалу до іншого в результаті різниці температур. (Ви дізнаєтесь більше про теплопередачу далі в цьому розділі.)

Теплова рівновага

Теплова рівновага є важливою концепцією, пов'язаною з температурою. Два об'єкти знаходяться в тепловій рівновазі, якщо вони перебувають в тісному контакті, що дозволяє одному отримувати енергію від іншого, але, тим не менш, енергія між ними не передається. Якщо два об'єкти залишаються в контакті протягом тривалого часу, вони зазвичай встановлюють рівновагу. Іншими словами, *два об'єкти, що знаходяться в тепловій рівновазі, не обмінюються енергією*. Якщо об'єкт А перебуває в рівновазі з об'єктом В, а об'єкт В перебуває в рівновазі з об'єктом С, тоді (як ви вже могли здогадатися) об'єкт А перебуває в рівновазі з об'єктом С. Це твердження про транзитивність називається **нульовим законом термодинаміки**. (Назвати «нульовим» було запропоновано британським фізиком Ральфом Фаулером у 1930-х роках. Перший, другий і

третій закон термодинаміки вже тоді були названі та пронумеровані. Нульовий закон рідко обговорювався, але його потрібно обговорити перед тим, як вивчати інші, тому Фаулер дав йому менше число). Розглянемо випадок, коли *A* є термометром. Нульовий закон говорить нам, що якщо *A* зчитує певну температуру, коли перебуває в рівновазі з *B*, а потім контактує з *C*, він не обмінюватиметься енергією з *C*; отже, його показання температури залишаться незмінними (рис. 1.2). Іншими словами, якщо два об'єкти знаходяться в тепловій рівновазі, вони мають однакову температуру.



Рис. 1.2. Якщо термометр *A* перебуває в тепловій рівновазі з об'єктом *B*, а *B* перебуває в тепловій рівновазі з об'єктом *C*, тоді *A* перебуває в тепловій рівновазі з об'єктом *C*. Тому показання на *A* залишаються незмінними, коли *A* переміщується, щоб увійти в контакт з *C*

Термометр сам вимірює температуру. Саме через поняття теплової рівноваги та нульового закону термодинаміки ми можемо сказати, що термометр вимірює температуру чогось іншого, і зрозуміти, що два об'єкти мають однакову температуру. У цьому розділі ми часто будемо посилатися на «системи», а не на «об'єкти». Як і в розділі про лінійний імпульс і зіткнення, система складається з одного або кількох об'єктів, але в термодинаміці ми вимагаємо, щоб система була макроскопічною, тобто складалася з величезної кількості, наприклад, молекул. Тоді ми можемо сказати, що система перебуває в тепловій рівновазі сама з собою, якщо всі її частини мають однакову температуру. (Ми повернемося до визначення термодинамічної системи в розділі про перший закон термодинаміки.)

1.2. Термометри та температурні шкали

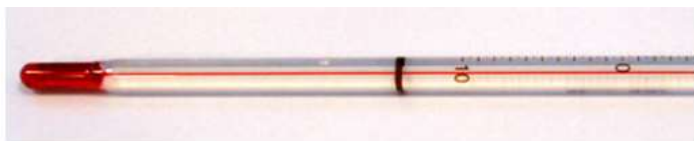
Навчальні цілі

Вивчивши цей розділ ви зможете:

- Описати кілька різних типів термометрів
- Перетворення температур між шкалами Цельсія, Фаренгейта та Кельвіна

Будь-яка фізична властивість, яка постійно та відтворювано залежить від температури, може бути використана як основа термометра. Наприклад, для більшості речовин об'єм збільшується з температурою. Ця властивість є основою

для звичайного спиртового термометра та оригінальних ртутних термометрів. Інші властивості, що використовуються для вимірювання температури, включають електричний опір, колір і випромінювання інфрачервоного випромінювання (рис. 1.3).



(a)



(b)



(c)

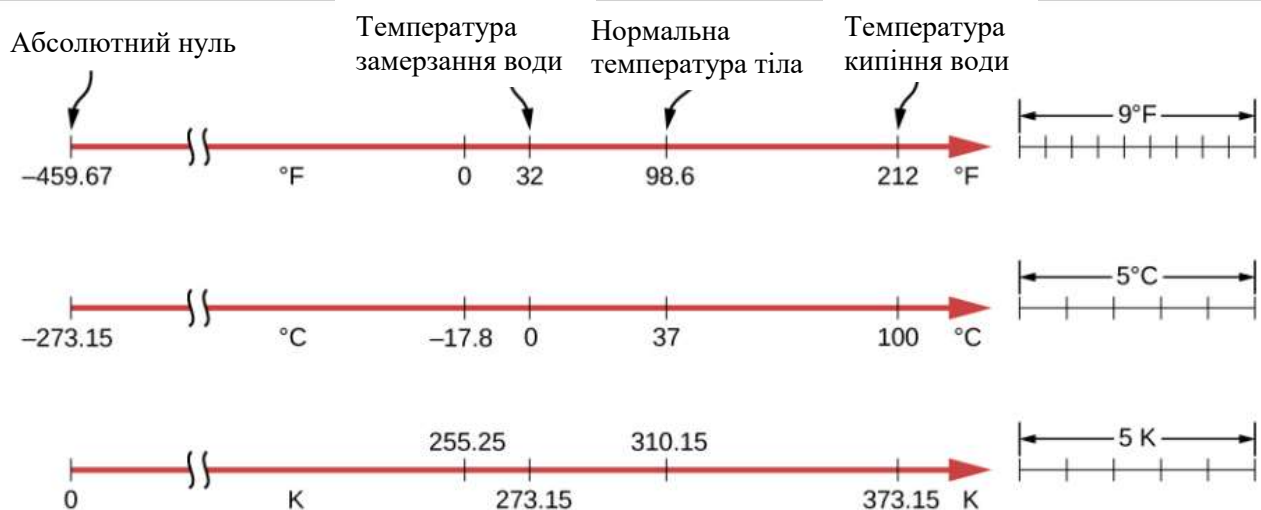
Рис. 1.3. Оскільки багато фізичних властивостей залежать від температури, різноманітність термометрів є вражаючою. (a) У цьому поширеному типі термометра спирт, що містить червоний барвник, розширюється більше, ніж скло, що його оточує. Коли температура термометра підвищується, рідина з колби витісняється у вузьку трубку, викликаючи значну зміну довжини стовпчика при невеликій зміні температури. (b) Кожен із шести квадратів на цьому пластиковому (рідкокристалічному) термометрі містить плівку з іншого теплочутливого рідкокристалічного матеріалу. Нижче всі шість квадратів чорні. Коли пластиковий термометр піддається температурі, перший рідкокристалічний квадрат змінює колір. Коли температура стає вищою, другий рідкокристалічний квадрат також змінює колір і так далі. (c) Пожежник використовує пірометр, щоб перевірити температуру системи вентиляції авіаносця. Пірометр вимірює інфрачервоне випромінювання вентиляційного отвору та швидко видає показання температури. Інфрачервоні термометри також часто використовуються для вимірювання температури тіла. Такі градусники більш точні, ніж спиртові термометри, які кладуть під язик або в пахву

Термометри вимірюють температуру відповідно до чітко визначених шкал вимірювання. Три найпоширеніші температурні шкали: Фаренгейт, Цельсій і Кельвін. Температурні шкали створюються шляхом визначення двох відтворюваних температур. Зазвичай використовуються температури замерзання

і кипіння води при стандартному атмосферному тиску. За шкалою Цельсія температура замерзання води дорівнює 0°C , а температура кипіння дорівнює 100°C . Одиницею температури за цією шкалою є **градус Цельсія** ($^{\circ}\text{C}$). Шкала **Фаренгейта** (все ще найчастіше використовується у Сполучених Штатах) має точку замерзання води при 32°F , а температуру кипіння при 212°F . Її одиницею є **градус Фаренгейта** ($^{\circ}\text{F}$). Ви бачите, що 100 градусів за Цельсієм охоплюють той самий діапазон, що й 180 градусів за Фаренгейтом. Таким чином, різниця температур в один градус за шкалою Цельсія в 1,8 рази більша, ніж різниця в один градус за шкалою Фаренгейта, або $\Delta T_F = \frac{9}{5} \Delta T_C$.

Визначення температури в термінах молекулярного руху передбачає, що має бути найнижча можлива температура, де середня кінетична енергія молекул дорівнює нулю (або мінімуму, дозволеному квантовою механікою). Досліди підтверджують існування такої температури, яка називається **абсолютним нулем**. **Абсолютна температурна шкала** — це шкала, нульовою точкою якої є абсолютний нуль. Такі шкали зручні в науці, оскільки кілька фізичних величин, наприклад, об'єм ідеального газу, безпосередньо пов'язані з абсолютною температурою.

Шкала Кельвіна - це шкала абсолютної температури, яка зазвичай використовується в науці. Одиницею температури в СІ є **кельвін**, який скорочено позначається К (не супроводжується знаком градуса). Таким чином, 0 К є абсолютним нулем. Температури замерзання і кипіння води $273,15\text{ К}$ і $373,15\text{ К}$ відповідно. Тому різниці температур однакові в одиницях кельвінів і градусів Цельсія, або $\Delta T_K = \Delta T_C$. Співвідношення між трьома загальними температурними шкалами показано на рис. 1.4. Температури на цих шкалах можна перетворити за допомогою рівнянь у таблиці 1.1.



На рис. 1.4 показано співвідношення між температурними шкалами Фаренгейта, Цельсія та Кельвіна. Також показані відносні розміри шкал.

Перетворення температури

Щоб конвертувати з...	Використовуйте це рівняння
Від Цельсія до Фаренгейта	$T_F = \frac{9}{5}T_C + 32$
Фаренгейт до Цельсія	$T_C = \frac{5}{9}(T_F - 32)$
Від Цельсія до Кельвіна	$T_K = T_C + 273,15$
Кельвін до Цельсія	$T_C = T_K - 273,15$
Фаренгейт до Кельвіна	$T_C = \frac{5}{9}(T_F - 32) + 273,15$
Кельвін до Фаренгейта	$T_F = \frac{9}{5}(T_K - 273,15) + 32$

Щоб конвертувати градуси Фаренгейта та Кельвіна між Фаренгейтом і Кельвіном, перетворіть у Цельсій як проміжний крок.

ПРИКЛАД 1.1. Перетворення між температурними шкалами: кімнатна температура

«Кімнатна температура» зазвичай визначається у фізиці як. а) Чому дорівнює кімнатна температура? (b) Що це в К?

Стратегія

Щоб відповісти на ці питання, все, що нам потрібно зробити, це вибрати правильні рівняння перетворення та підставити відомі значення.

Розв'язання

Щоб перетворити з $^{\circ}\text{C}$ у $^{\circ}\text{F}$, використайте рівняння.

$$T_F = \frac{9}{5}T_C + 32.$$

Підставте відоме значення в рівняння та розв'яжіть:

$$T_F = \frac{9}{5}(25^{\circ}\text{C}) + 32 = 77^{\circ}\text{F}.$$

Аналогічно знаходимо, що

$$T_K = T_C + 273,15 = 298\text{K}.$$

Шкала Кельвіна є частиною системи одиниць СІ, тому її фактичне визначення складніше, ніж наведене вище. По-перше, вона визначається не через температури замерзання та кипіння води, а через потрійну точку. **Потрійна точка** — це унікальне поєднання температури й тиску, при якому лід, рідка вода й водяна пара можуть стабільно співіснувати. Як буде обговорюватися в розділі про фазові зміни, співіснування досягається шляхом зниження тиску і, отже, температури кипіння до точки замерзання. Температура потрійної точки визначається як 273,16 К. Це визначення має перевагу в тому, що хоча

температура замерзання та температура кипіння води залежать від тиску, існує лише одна температура потрійної точки. По-друге, навіть з двома точками на визначеній шкалі різні термометри дають дещо різні результати для інших температур. Тому потрібен стандартний термометр. Метрологи (експерти в науці про вимірювання) вибрали для цієї мети **газовий термометр постійного об'єму**. Посудина постійного об'єму, наповнена газом, піддається зміні температури, і вимірювана температура пропорційна зміні тиску. Використовуючи «ТР» для представлення потрійної точки,

$$T = \frac{\rho}{\rho_{ТР}} \cdot T_{ТР}$$

Результати певною мірою залежать від вибору газу, але чим менш щільний газ у колбі, тим кращі результати для різних газів. Якщо результати екстраполювати до нульової густини, результати узгоджуються досить добре, при цьому нульовий тиск відповідає температурі абсолютного нуля. Газові термометри постійного об'єму великі і повільно приходять до рівноваги, тому їх використовують переважно як стандарти для калібрування інших термометрів.

ІНТЕРАКТИВ

Відвідайте цей сайт (<https://openstax.org/1/21consvolgasth>), щоб дізнатися більше про газовий термометр постійного об'єму

1.3. Теплове розширення

Мета навчання

Після вивчення цього розділу ви зможете:

- Відповідати на якісні питання про вплив теплового розширення
- Розв'язувати проблеми, пов'язані з тепловим розширенням, у тому числі ті, що включають термічний вплив

Розширення спирту в термометрі є одним із багатьох прикладів, які часто зустрічаються під час теплового розширення, яке є зміною розміру або об'єму даної системи при зміні її температури. Найбільш наочним прикладом є розширення гарячого повітря. Коли повітря нагрівається, воно розширюється і стає менш щільним, ніж навколишнє повітря, яке потім тисне на гаряче повітря та змушує пару та дим підніматися, повітряні кульки плавати тощо. Така ж поведінка відбувається з усіма рідинами та газами, стимулюючи природну передачу тепла вгору в будинках, океанах і погодних системах, яки ми обговоримо в наступному розділі. Тверді речовини також зазнають теплового розширення. Залізничні колії та мости, наприклад, мають компенсаційні шви, які дозволяють їм вільно розширюватися та звужуватися при зміні температури, як показано на рис. 1.5.



Рис. 1.5 (а) Термічні компенсатори, подібні до цих, дозволяють мостам змінювати довжину без викривлення

Що є основною причиною теплового розширення? Як зазначалося раніше, підвищення температури означає збільшення кінетичної енергії окремих атомів. У твердому тілі, на відміну від газу, молекули утримуються на місці силами сусідніх молекул. Сили можна моделювати як гармонічні пружини, описані потенціалом Леннарда-Джонса. Такі потенціали є асиметричними, оскільки потенційна енергія зростає різкіше, коли молекули наближаються одна до одної, ніж коли вони віддаляються. Таким чином, при даній кінетичній енергії відстань більша, коли сусіди віддаляються один від одного, ніж коли вони рухаються назустріч. У результаті збільшення кінетичної енергії (підвищення температури) збільшується середня відстань між молекулами — речовина розширюється. Для більшості речовин у звичайних умовах відмінним наближенням є те, що немає переважного напрямку (тобто тверда речовина є «ізотропною»), а підвищення температури збільшує розмір твердої речовини на певну частку в кожному вимірі. Отже, якщо тверде тіло може вільно розширюватися або стискатися, його пропорції залишаються незмінними; змінюється лише його загальний розмір.

Лінійне теплове розширення

Відповідно до експериментів, залежність теплового розширення від температури, речовини та початкової довжини підсумовується у рівнянні,

$$\frac{dL}{dT} = \alpha L, \quad (1.1)$$

де $\frac{dL}{dT}$ – миттєва зміна довжини за температури, L – довжина, α – **коефіцієнт лінійного розширення**, властивість матеріалу, яка незначно змінюється залежно від температури. Оскільки він є майже постійним і також дуже малим, для практичних цілей ми використовуємо лінійне наближення:

$$\Delta L = \alpha L \Delta T, \quad (1.2)$$

де ΔL – зміна довжини, а ΔT – зміна температури.

У таблиці 1.2 наведено типові значення коефіцієнта лінійного розширення.

Таблиця 1.2

Коефіцієнти теплового розширення

Матеріал	Коефіцієнт лінійного розширення α , (1/°C)	Коефіцієнт об'ємного розширення β , (1/°C)
<i>Тверді речовини</i>		
Алюміній	25×10^{-6}	75×10^{-6}
Латунь	19×10^{-6}	56×10^{-6}
Мідь	17×10^{-6}	51×10^{-6}
Золото	14×10^{-6}	42×10^{-6}
Залізо або сталь	12×10^{-6}	35×10^{-6}
Інвар (сплав нікель-залізо)	$0,9 \times 10^{-6}$	$2,7 \times 10^{-6}$
Свинець	29×10^{-6}	87×10^{-6}
Срібло	18×10^{-6}	54×10^{-6}
Скло (звичайне)	9×10^{-6}	27×10^{-6}
Скло (Pyrex)	3×10^{-6}	9×10^{-6}
Кварц	$0,4 \times 10^{-6}$	1×10^{-6}
Бетон, цегла	$\sim 12 \times 10^{-6}$	$\sim 36 \times 10^{-6}$
Мармур	$2,5 \times 10^{-6}$	$7,5 \times 10^{-6}$
<i>Рідини</i>		
Ефір		1650×10^{-6}
Спирт етиловий		1100×10^{-6}
Бензин		950×10^{-6}
Гліцерин		500×10^{-6}
Ртуть		180×10^{-6}
Вода		210×10^{-6}
<i>Гази</i>		
Повітря та більшість інших газів при атмосферному тиску		3400×10^{-6}

Як зазначалося раніше, ΔT однаково, незалежно від того, виражено воно в одиницях градусів Цельсія чи кельвінів; таким чином, α може мати одиниці 1/°C або 1/K з однаковим значенням у будь-якому випадку. Апроксимація α як константи є досить точною для невеликих змін температури і достатньою для більшості практичних цілей, навіть для великих змін температури. Ми розглянемо це наближення більш детально в наступному прикладі. Теплове розширення використовується в біметалевій смузі (рис. 1.6).

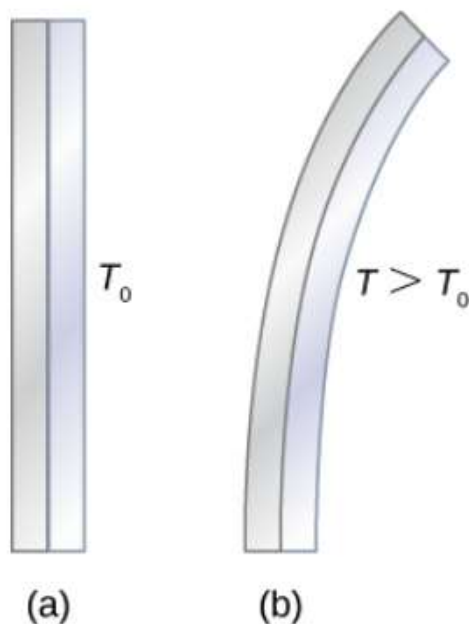


Рис. 1.6 Кривизна біметалічної стрічки залежить від температури. (а) Смушка пряма при початковій температурі, де її два компоненти мають однакову довжину. (б) При вищій температурі ця смушка згинається вправо, тому що метал зліва розширився більше, ніж метал справа. При більш низькій температурі смушка згинається вліво

Цей прилад можна використовувати як термометр, якщо вигнуту смушку прикріпити до стрілки на шкалі. Його також можна використовувати для автоматичного замикання або розмикання перемикача за певної температури, як у старих або аналогових термостатах.

ПРИКЛАД 1.2. Розрахунок лінійного теплового розширення

Основний проліт мосту Золоті Ворота в Сан-Франциско має довжину 1275 м у найхолоднішому місці. Міст піддається впливу температур від -15°C до 40°C . Яка зміна його довжини між цими температурами? Припустимо, що міст повністю виготовлений зі сталі.

Стратегія

Використовуйте рівняння для лінійного теплового розширення $\Delta L = \alpha L \Delta T$, щоб обчислити зміну довжини, ΔL . Використовуйте коефіцієнт лінійного розширення для сталі з таблиці 1.2 і зауважте, що зміна температури $\Delta T = 55^{\circ}\text{C}$.

Розв'язання

Підставте всі відомі значення в рівняння для визначення ΔL :

$$\Delta L = \alpha L \Delta T = \left(\frac{12 \times 10^{-6}}{^{\circ}\text{C}} \right) (1275 \text{ м}) (55^{\circ}\text{C}) = 0,84 \text{ м.}$$

Обговорення

Хоча ця зміна довжини невелика порівняно з довжиною моста, її можна спостерігати. Як правило, її розподіляють на багато компенсаційних швів, так що розширення в кожному шві є невеликим.

Теплове розширення у двох і трьох вимірах

Об'єкти без обмежень розширюються у всіх вимірах, як показано на рис. 1.7.

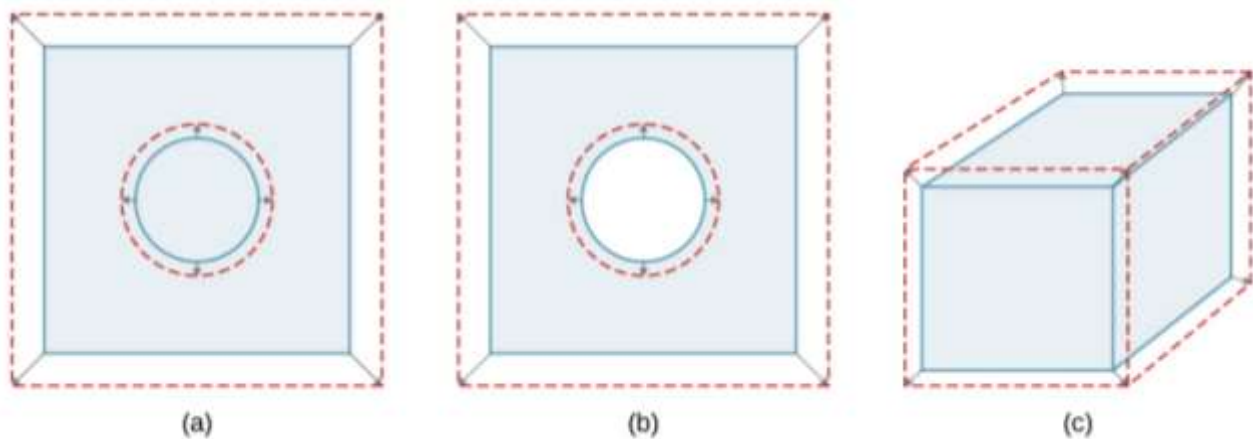


Рис. 1.7. Загалом об'єкти розширюються в усіх напрямках із підвищенням температури. На цих кресленнях вихідні межі об'єктів показані суцільними лініями, а розширені — пунктирними. (а) Площа збільшується, оскільки збільшуються і довжина, і ширина. Збільшується і площа кругової втулки. (б) Якщо пробку видалити, отвір, який вона залишає, стає більшим із підвищенням температури, так само, якби пробка, що розширюється, все ще була на місці. (с) Об'єм також збільшується, оскільки збільшуються всі три виміри.

Тобто їх площа й об'єм, а також довжина збільшуються з температурою. Оскільки пропорції залишаються незмінними, отвори та об'єм контейнера також збільшуються з температурою. Якщо ви прорізаєте отвір у металевій пластині, матеріал, що залишився, розшириться точно так само, якби вийнятий шматок був на місці. Шматок стане більшим, тому отвір також має стати більшим.

Теплове розширення у двох вимірах

Для малих змін температури зміна площі визначається як зміна площі:

$$\Delta A = 2\alpha A \Delta T, \quad (1.3)$$

де ΔA — зміна площі A , ΔT — зміна температури, α — коефіцієнт лінійного розширення, який незначно змінюється залежно від температури. (Виведення цього рівняння аналогічне більш важливому рівнянню для трьох вимірів, наведеному нижче.)

Теплове розширення в трьох вимірах

Співвідношення між об'ємом і температурою $\frac{dV}{dT}$ визначається як $\frac{dV}{dT} = \beta V$, де β – коефіцієнт об'ємного розширення. Як ми покажемо у вправі 1.60, $\beta = 3\alpha$. Це рівняння зазвичай записується як

$$\Delta V = \beta V \Delta T. \quad (1.4)$$

Зауважте, що значення β в таблиці 1.2 дорівнюють 3α .

Розширення об'єму визначено для рідин, а лінійне розширення та розширення площі – ні, оскільки зміни лінійних розмірів і площі рідини залежать від форми її контейнера. Таким чином, у таблиці 1.2 наведено значення β для рідин, але не α . Загалом об'єкти розширюються зі збільшенням температури. Вода є найважливішим винятком із цього правила. Вода розширюється з підвищенням температури (її густина зменшується) при температурах, вищих за 4°C (40°F). Однак він найщільніший при температурі $+4^{\circ}\text{C}$ та розширюється при зниженні температури між 4°C та 0°C , як показано на рис. 1.8.

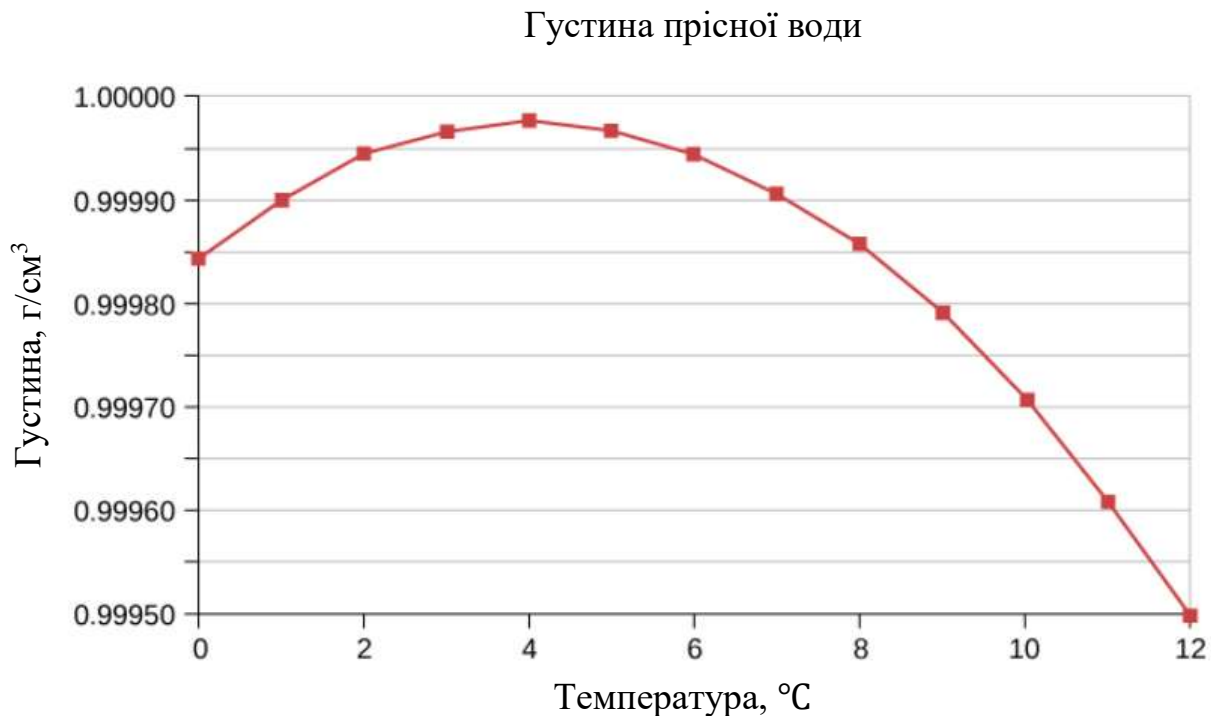


Рис. 1.8. Ця крива показує густину води як функцію температури. Зверніть увагу, що теплове розширення при низьких температурах дуже мало. Максимальна густина при 4°C є лише на 0,0075% більшою за густину при 2°C , і більшою на 0,012% за густину при 0°C . Зменшення густини нижче 4°C відбувається тому, що рідка вода наближається до твердої кристалічної форми льоду, яка містить більше порожнього простору, ніж рідина

Яскравим ефектом цього явища є замерзання води у ставку. Коли вода біля поверхні охолоджується, вона стає щільнішою, ніж решта води, і тому опускається на дно. Цей «оборот» залишає шар більш теплої води біля поверхні, який потім охолоджується. Однак, якщо температура в поверхневому шарі падає

нижче, ця вода має меншу густину, ніж вода вище, і тому залишається біля верхнього шару. В результаті поверхня ставка може промерзнути. Шар льоду ізолює рідку воду під ним від низьких температур повітря. Риба та інші водні мешканці можуть виживати у воді під льодом завдяки цій незвичайній властивості води.

ПРИКЛАД 1.3. Розрахунок теплового розширення

Припустімо, що ваш сталевий бензиновий бак об'ємом 60,0 л (галлонів) заповнений газом, який є холодним, оскільки його щойно викачали з підземного резервуару. Тепер і бак, і бензин мають температуру 15°C. Скільки бензину розлилося до моменту, коли вони нагріються до 35°C?

Стратегія

Бак і бензин збільшуються в об'ємі, але бензин збільшується ще більше, тому розлита кількість є різницею в змінах їхнього об'єму. Ми можемо використати рівняння збільшення об'єму, щоб обчислити зміну об'єму бензину та бака. (Бензиновий бак можна розглядати як суцільну сталь.) **Розв'язання 1.** Використовуйте рівняння збільшення об'єму, щоб обчислити збільшення об'єму сталевого баку:

$$\Delta V_S = \beta_S V_S \Delta T.$$

2. Збільшення об'єму бензину визначається цим рівнянням:

$$\Delta V_{\text{газ}} = \beta_{\text{газ}} V_{\text{газ}} \Delta T.$$

3. Знайдіть різницю в об'ємі, щоб визначити кількість розливої води, як

$$\Delta V = \Delta V_{\text{газ}} - \Delta V_S.$$

Ми можемо об'єднати ці три рівняння в одне рівняння. (Зауважте, що початкові об'єми рівні.)

$$\Delta V = (\beta_{\text{газ}} - \beta_S) V \Delta T = [(950 - 35) \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}] (60 \text{ л}) (20 ^\circ\text{C}) = 1,1 \text{ л}.$$

Обговорення

Ця кількість є значною, особливо для бака об'ємом 60,0 л. Ефект настільки вражаючий, тому що бензин і сталь швидко розширюються. Швидкість зміни теплових властивостей обговорюється далі в цьому розділі.

Якщо ви спробуєте щільно закрити резервуар кришкою, щоб запобігти переповненню, ви побачите, що він все одно витікає, або навколо кришки, або через розрив бака. Щільне звуження газу, що розширюється, еквівалентно його стисненню, і як рідини, так і тверді тіла чинять стиснення з надзвичайно великими силами. Щоб уникнути розриву жорстких контейнерів, ці контейнери мають повітряні зазори, які дозволяють їм розширюватися та звужуватися, не напружуючи їх.

ПЕРЕВІРТЕ СВОЄ РОЗУМІННЯ 1.1

Чи вказує показання на манометрі бензину більше бензину в холодну чи спекотну погоду, чи температура не має значення?

Термічна напруга

Якщо ви змінюєте температуру об'єкта, не даючи йому розширюватися або стискатися, об'єкт зазнає напруги, яка є стискаючою, якщо об'єкт розширювався за відсутності обмежень, і розтягуванню, якщо він стискався. Ця напруга в результаті зміни температури відома як **термічна напруга**. Він може бути досить великим і може завдати шкоди. Щоб уникнути цього стресу, інженери можуть проектувати компоненти так, щоб вони могли вільно розширюватися та звужуватися. Наприклад, на автомагістралях навмисно залишають проміжки між блоками, щоб запобігти виникненню термічної напруги. Коли не можна залишати жодних зазорів, інженери повинні враховувати термічні навантаження у своїх конструкціях. Таким чином, арматурні стрижні в бетоні виготовлені зі сталі, тому що коефіцієнт лінійного розширення сталі майже дорівнює коефіцієнту лінійного розширення бетону. Щоб розрахувати теплову напругу в стрижні, обидва кінці якого жорстко закріплені, ми можемо уявити, що напруга розвивається у два етапи. По-перше, дозвольте кінцям вільно розширюватися (або звужуватися) і знайдіть розширення (або звуження). По-друге, знайдіть напругу, необхідну для стискання (або подовження) стрижня до початкової довжини за допомогою методів, які ви вивчали в статичній рівновазі та пружності щодо статичної рівноваги та пружності. Іншими словами, теплове розширення ΔL дорівнює пружної деформації ΔL (за винятком того, що знаки протилежні).

ПРИКЛАД 1.4. Розрахунок термічної напруги

Бетонні блоки викладаються поруч один з одним на шосе без будь-якого простору між ними, тому вони не можуть розширюватися. Будівельна бригада виконувала роботу в зимовий день, коли температура була 5°C . Знайдіть напругу в блоках у спекотний літній день, коли температура становить 38°C . Модуль Юнга бетону при стиску дорівнює $20 \times 10^9 \frac{\text{H}}{\text{м}^2}$.

Стратегія

Згідно з розділом про статичну рівновагу та пружність, напруга F/A визначається як

$$\frac{F}{A} = Y \frac{\Delta L}{L_0},$$

де Y — модуль Юнга матеріалу, у цьому випадку бетону.

При тепловому розширенні $\Delta L = \alpha L_0 \Delta T$. ми поєднуємо ці два рівняння, зауважуючи, що ΔL рівні, як зазначено вище. Оскільки нам не дано L_0 або A , ми можемо отримати числову відповідь, лише якщо вони обидва скорочуються.

Розв'язання

Ми підставляємо рівняння теплового розширення в рівняння пружності, щоб отримати:

$$\frac{F}{A} = Y \frac{\alpha L_0 \Delta T}{L_0} = Y \alpha \Delta T,$$

і, як ми сподівалися, скасовано L_0 і A , з'являється лише у F/A позначенні величини, яку ми обчислюємо. Тепер нам потрібно лише вставити числа:

$$\frac{F}{A} = \left(20 \times 10^9 \frac{\text{Н}}{\text{м}^2}\right) (12 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}) (38^\circ\text{C} - 5^\circ\text{C}) = 7,9 \times 10^6 \frac{\text{Н}}{\text{м}^2}$$

Обговорення

Гранична міцність бетону на стиск $20 \times 10^9 \frac{\text{Н}}{\text{м}^2}$, тому блоки навряд чи зламаються. Однак гранична міцність бетону на зсув є лише $2 \times 10^9 \frac{\text{Н}}{\text{м}^2}$, тому деякі шматки можуть відколотися.

ПЕРЕВІРТЕ СВОЄ РОЗУМІННЯ 1.2

Два об'єкти A і B мають однакові розміри та однакові зв'язки. A виготовлено з матеріалу з вищим коефіцієнтом теплового розширення, ніж B . Якщо об'єкти нагріваються однаково, чи буде A відчувати більший тиск, ніж B ?

1.4. Теплопередача, питома теплоємність і калориметрія

Навчальні цілі

Після вивчення цього розділу ви зможете:

- Пояснити явища, пов'язані з теплою як формою передачі енергії
- Розв'язати задачі, пов'язані з теплопередачею

Ми бачили в попередніх розділах, що енергія є одне з фундаментальних понять фізики. **Тепло** — це тип передачі енергії, який спричинений різницею температур і може змінювати температуру об'єкта. Як ми дізналися раніше в цьому розділі, **теплопередача** — це переміщення енергії з одного місця або матеріалу в інше в результаті різниці температур. Теплопередача є фундаментальною для таких повсякденних дій, як опалення будинку та приготування їжі, а також багатьох промислових процесів. Це також є основою для тем у решті цього розділу. Також введемо поняття внутрішньої енергії, яку можна збільшити або зменшити за рахунок теплопередачі. Ми обговорюємо інший спосіб зміни внутрішньої енергії системи, а саме виконання над нею роботи. Таким чином, ми починаємо вивчення взаємозв'язку тепла та роботи, що є основою двигунів і холодильників і центральною темою (і походженням назви) термодинаміки.

Внутрішня енергія та тепло

Теплова система має внутрішню енергію (її також називають тепловою), яка є сумою механічних енергій її молекул. Внутрішня енергія системи пропорційна її температурі. Як ми бачили раніше в цьому розділі, якщо два

об'єкти з різною температурою стикаються один з одним, енергія передається від більш гарячого до більш холодного об'єкта, доки тіла не досягнуть теплової рівноваги (тобто вони мають однакову температуру). Жодна робота не виконується жодним об'єктом, оскільки жодна сила не діє на відстані (як ми обговорювали в розділі «Робота та кінетична енергія»). Ці спостереження показують, що тепло — це енергія, яка передається спонтанно через різницю температур. На рис. 1.9 показано приклад теплопередачі.

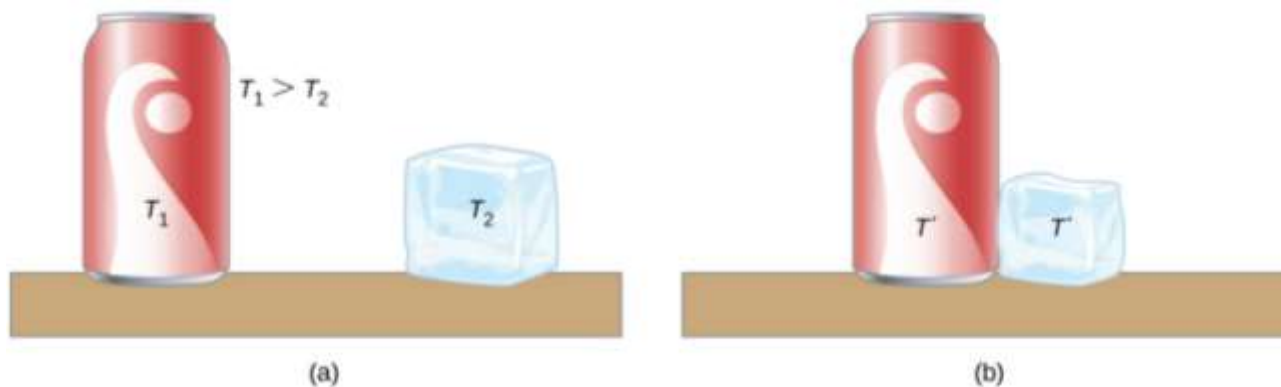


Рис. 1.9 (а) Тут безалкогольний напій має вищу температуру, ніж лід, тому вони не знаходяться в термічній рівновазі. (б) Коли безалкогольний напій і лід можуть взаємодіяти, тепло передається від напою до льоду через різницю температур, поки вони не досягнуть однакової температури, досягаючи рівноваги. Насправді, оскільки безалкогольний напій і лід контактують з навколишнім повітрям і лавкою, кінцева рівноважна температура буде такою ж, як температура навколишнього середовища

Значення «теплоти» у фізиці відрізняється від його звичайного значення. Наприклад, у розмові ми можемо сказати «спека була нестерпною», але у фізиці ми б сказали, що температура була високою. Тепло є формою потоку енергії, тоді як температура ні. До речі, люди чутливі до теплового потоку, а не до температури. Оскільки тепло є формою енергії, її одиницею СІ є **джоуль** (Дж). Іншою поширеною одиницею енергії, яка часто використовується для тепла, є **калорія** (кал), яка визначається як енергія, необхідна для зміни температури 1,00 г води на 1°C — зокрема, між $14,5^{\circ}\text{C}$ і $15,5^{\circ}\text{C}$, оскільки існує незначна температурна залежність. Також часто використовується **кілокалорія** (ккал), яка є енергією, необхідною для зміни температури 1,00 кг води на 1°C . Оскільки маса найчастіше вказується в кілограмах, кілокалорій використовувати зручніше. Збиває з пантелику те, що харчові калорії (іноді їх називають «великими калоріями», скорочено Cal) насправді є кілокалоріями, факт, який нелегко визначити з етикетки на упаковці.

Механічний еквівалент тепла

Також можна змінити температуру речовини шляхом виконання роботи, яка передає енергію в систему або з неї. Це усвідомлення допомогло встановити, що тепло є формою енергії. Джеймс Прескотт Джоуль (1818–1889) провів багато експериментів, щоб встановити **механічний еквівалент тепла** — *робота*,

необхідна для отримання тих самих ефектів, що й у випадку теплопередачі. В одиницях, які використовуються для цих двох величин, значення цієї еквівалентності дорівнює

$$1 \text{ ккал} = 4186 \text{ Дж.}$$

Ми вважаємо, що це рівняння представляє перетворення між двома одиницями енергії. (Інші цифри, які ви можете побачити, відносяться до калорій, визначених для діапазонів температур, відмінних від $14,5^{\circ}\text{C}$ - $15,5^{\circ}\text{C}$.) На рис. 1.10 показано одну з найвідоміших експериментальних установок Джоуля для демонстрації того, що робота та тепло можуть спричиняти однакові ефекти, і вимірювання механічного еквівалента тепла. Це допомогло встановити принцип збереження енергії. Гравітаційна потенціальна енергія (U) була перетворена в кінетичну енергію (K), а потім рандомізована в'язкістю та турбулентністю у збільшену середню кінетичну енергію атомів і молекул у системі, викликаючи підвищення температури. Внесок Джоуля в термодинаміку був настільки значним, що одиницю енергії СІ назвали на його честь.

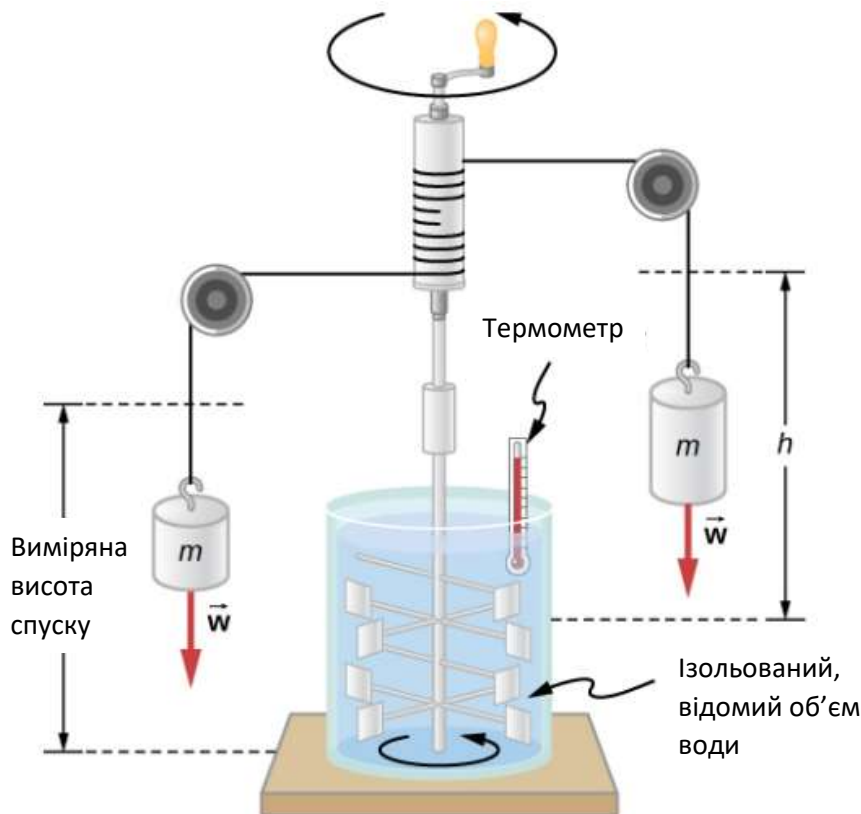


Рис. 1.10 Дослід Джоуля встановив еквівалентність теплоти та роботи. Коли маси спускалися, вони змушували весла виконувати роботу над водою. Результатом стало підвищення температури, виміряної термометром. Джоуль виявив, що це пропорційно W і таким чином визначив механічний еквівалент тепла

Збільшення внутрішньої енергії шляхом передачі тепла дає такий же результат, як збільшення її шляхом виконання роботи. Тому, хоча система має чітко визначену внутрішню енергію, ми не можемо сказати, що вона має певний «вміст тепла» або «вміст роботи». Чітко визначена величина, яка залежить лише

від поточного стану системи, а не від історії цієї системи, відома як змінна стану. Температура і внутрішня енергія є змінними стану. Підсумовуючи цей абзац, тепло та робота не є змінними стану. До речі, збільшення внутрішньої енергії системи не обов'язково підвищує її температуру. Як ми побачимо в наступному розділі, температура не змінюється, коли речовина переходить з однієї фази в іншу. Прикладом є танення льоду, яке можна здійснити шляхом додавання тепла або виконання роботи тертя, наприклад, коли кубик льоду потирається об шорстку поверхню.

Зміна температури та теплоємність

Ми зазначили, що передача тепла часто викликає зміну температури. Експерименти показують, що без фазових змін і без роботи над системою або системою, передана теплота зазвичай прямо пропорційна зміні температури та масі системи, в хорошому наближенні. (Нижче ми покажемо, як діяти в ситуаціях, коли наближення не дійсне.) Константа пропорційності залежить від речовини та її фази, яка може бути газоподібною, рідкою або твердою. Ми опускаємо обговорення четвертої фази, плазми, тому що, хоча це найпоширеніша фаза у Всесвіті, вона рідкісна і короткочасна на Землі. Ми можемо зрозуміти експериментальні факти, зауваживши, що передане тепло є зміною внутрішньої енергії, яка є загальною енергією молекул. За типових умов повна кінетична енергія молекул K_{total} є постійною часткою внутрішньої енергії (з причин і за винятками, які ми побачимо в наступному розділі). Середня кінетична енергія молекули K_{AVE} пропорційна абсолютній температурі. Отже, зміна внутрішньої енергії системи зазвичай пропорційна зміні температури та кількості молекул, N . Математично, залежність від речовини $\Delta U \propto \Delta K_{total} = NK_{AVE} \propto N\Delta T$. Залежність від речовини значною мірою обумовлена різними масами атомів і молекул. Ми розглядаємо його теплоємність з точки зору маси, але, як ми побачимо в наступному розділі, у деяких випадках теплоємність на молекулу подібна для різних речовин. Залежність від речовини та фази також є результатом відмінностей у потенційній енергії, пов'язаній із взаємодією між атомами та молекулами.

Теплопередача та зміна температури

Практична апроксимація зв'язку між теплопередачею та зміною температури така:

$$Q = ct\Delta T, \quad (1.5)$$

де Q — символ теплопередачі («кількість тепла»), t — маса речовини, ΔT — зміна температури. Символ c означає питому теплоємність і залежить від матеріалу та фази. Питома теплоємність чисельно дорівнює кількості теплоти, необхідної для зміни температури 1 кг маси на 1°C . Одиницею СІ для питомої теплоємності є $\frac{\text{Дж}}{\text{кг}\cdot\text{К}}$ або $\frac{\text{Дж}}{\text{кг}\cdot^\circ\text{C}}$. (Пам'ятайте, що зміна температури однакова в одиницях кельвіна та градусах Цельсія.)

Значення питомої теплоємності, як правило, необхідно вимірювати, оскільки не існує простого способу їх точного розрахунку. У табл. 1.3 наведено типові значення питомої теплоємності для різних речовин.

Таблиця 1.3

Питома теплоємність різних речовин^[1].

Речовини	Питома теплоємність c , Дж/(кг · °С)	Питома теплоємність c , Ккал/(кг · °С) ^[2]
<i>Тверді речовини</i>		
Алюміній	900	0,215
Азбест	800	0,19
Бетон, граніт (середній)	840	0,2
Мідь	387	0,924
Скло	840	0,2
Золото	129	0,0308
Тіло людини (~37°С)	3500	0,83
Лід (від –50°С до °С)	2090	0,5
Чавун, сталь	452	0,108
Свинець	128	0,0305
Срібло	235	0,0562
Деревина	1700	0,4
<i>Рідини</i>		
Бензол	1740	0,415
Етанол	2450	0,586
Гліцерин	2410	0,576
Ртуть	139	0,0333
Вода (15°С)	4186	1000
<i>Гази (3)</i>		
Повітря (сухе)	721 (1015)	0,172 (0,242)
Аміак	1670 (2190)	0,399 (0,523)
Вуглекислий газ	638 (833)	0,152 (0,199)
Азот	739 (1040)	0,177 (0,248)
Кисень	651 (913)	0,156 (0,218)
Пар (100°С)	1520 (2020)	0,363 (0,482)

Значення для твердих тіл і рідин наведено при постійному об'ємі та 25°С, за винятком зазначених^[2]. Ці значення ідентичні в одиницях кал/(кг · °С)^[3] питомої теплоємності при постійному об'ємі та при тиску 1,00 атм, за винятком зазначених випадків. Значення в дужках є питомою теплоємністю при постійному тиску 1,00 атм.

З цієї таблиці ми бачимо, що питома теплоємність води в п'ять разів більша, ніж у скла, і в 10 разів більша, ніж у заліза, а це означає, що потрібно в

п'ять разів більше тепла, щоб підвищити температуру води на задану кількість, ніж для скла, і в 10 разів стільки ж, скільки за залізо. Насправді **вода має одну з найбільших питомих теплоємностей серед усіх матеріалів, що важливо для підтримки життя на Землі**. Питома теплоємність газів залежить від того, що підтримується постійним під час нагрівання — як правило, об'єм або тиск. У таблиці наведено першою питома теплоємність для кожного газу виміряної при постійному об'ємі, а другою (у дужках) — при постійному тиску. Ми повернемося до цієї теми в розділі про кінетичну теорію газів.

Загалом питома теплоємність також залежить від температури. Таким чином, точне визначення c для речовини має бути дано в термінах нескінченно малої зміни температури. Для цього зауважимо, що $c = \frac{1}{m} \frac{\Delta Q}{\Delta T}$ і замінимо Δ на d :

$$c = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT}.$$

За винятком газів, температурна та об'ємна залежність питомої теплоємності більшості речовин при звичайних температурах слабка. Тому, як правило, ми будемо вважати питому теплоємність постійною при значеннях, наведених у таблиці.

ПРИКЛАД 1.5. Розрахунок необхідної теплоти

Алюмінієву каструлю масою 0,500 кг та 0,250 л води в ній нагрівають на плиті від 20°C до 80°C . (а) Скільки тепла потрібно? Який відсоток тепла використовується для підвищення температури (b) каструлі та (c) води?

Стратегія

Ми можемо припустити, що каструля і вода завжди мають однакову температуру. Коли ви ставите каструлю на плиту, температура води і каструлі підвищується на однакову величину. Використовуємо рівняння для теплопередачі для даної зміни температури та маси води та алюмінію. Значення питомої теплоємності для води та алюмінію наведені в таблиці 1.3.

Розв'язання

1. Обчисліть різницю температур:

$$\Delta T = T_f - T_i = 60^\circ\text{C}.$$

2. Обчисліть масу води. Оскільки густина води становить 1000 кг/м^3 , то 1 л води має масу 1 кг, а маса 0,250 л води дорівнює 0,25 кг.

3. Розрахувати теплоту, передану воді. Використовуйте питому теплоємність води з таблиці 1.3:

$$Q_W = c_W m_W \Delta T = (0,25 \text{ кг})(4186 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot ^\circ\text{C}))(60^\circ\text{C}) = 62,8 \text{ кДж}.$$

4. Обчисліть теплоту, передану алюмінію. Використовуйте питому теплоємність для алюмінію з таблиці 1.3:

$$Q_{Al} = c_{Al} m_{Al} \Delta T = (0,5 \text{ кг})(900 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot ^\circ\text{C}))(60^\circ\text{C}) = 27,0 \text{ кДж}.$$

5. Знайдіть загальну теплоту, що передано:

$$Q = Q_W + Q_{Al} = 89,8 \text{ кДж}.$$

Обговорення

У цьому прикладі теплота, передана воді, перевищує кількість тепла, що передається алюмінієвій каструлі. Хоча маса каструлі вдвічі більша, ніж маса води, питома теплоємність води більш ніж у чотири рази більша, ніж у алюмінію. Тому для досягнення заданої зміни температури води потрібно трохи більше ніж удвічі більше тепла, ніж для алюмінієвої каструлі.

Приклад 1.6 ілюструє підвищення температури, викликане виконанням роботи. (Результат такий самий, ніби та сама сума енергії було додано за допомогою паяльної лампи замість механічної).

ПРИКЛАД 1.6. Розрахунок підвищення температури від роботи, виконаної над речовиною

Гальма вантажівки, які використовуються для керування швидкістю під час спуску, виконують роботу, перетворюючи потенційну енергію гравітації на збільшення внутрішньої енергії (вищу температуру) гальмівного матеріалу (рис. 1.11).



Рис. 1.11. Димлячі гальма на гальмівній вантажівці є видимим доказом механічного еквівалента тепла

Це перетворення запобігає перетворенню потенціальної енергії тяжіння в кінетичну енергію вантажівки. Оскільки маса вантажівки набагато більша, ніж маса гальмівного матеріалу, який поглинає енергію, підвищення температури може статися надто швидким, щоб достатньо тепла передалося від гальм до навколишнього середовища; іншими словами, гальма можуть перегрітися. Обчисліть підвищення температури 10 кг гальмівного матеріалу із середньою питомаю теплоємністю 800 Дж, якщо матеріал утримує 10% енергії від вантажівки вагою 10 000 кг, що спускається на 75,0 м (при вертикальному переміщенні) з постійною швидкістю.

Стратегія

Ми обчислюємо гравітаційну потенціальну енергію (Mgh), яку втрачає вся вантажівка під час спуску, прирівнюємо її до збільшення внутрішньої енергії гальм, а потім знаходимо підвищення температури лише в матеріалі гальм.

Розв'язання

Спочатку ми обчислюємо зміну потенціальної енергії гравітації під час спуску вантажівки:

$$Mgh = (10 \text{ кг})(9,8 \text{ м/с}^2)(75 \text{ м}) = 7,35 \times 10^6 \text{ Дж.}$$

Оскільки кінетична енергія вантажівки не змінюється, закон збереження енергії говорить нам, що втрачена потенціальна енергія розсіюється, і ми припускаємо, що 10% її передається до внутрішньої енергії гальм, тому візьміть $Q = Mgh / 10$. Потім ми обчислюємо зміну температури від переданого тепла, використовуючи

$$\Delta T = \frac{Q}{mc},$$

де m — маса гальмівного матеріалу. Вставте задані значення для пошуку:

$$\Delta T = \frac{7,35 \times 10^5 \text{ Дж}}{(10 \text{ кг})(800 \text{ Дж/}^\circ\text{C})} = 92^\circ\text{C.}$$

Обговорення

Якби вантажівка йшла деякий час, то безпосередньо перед спуском температура гальм, ймовірно, була б вище температури навколишнього середовища. Підвищення температури під час спуску, ймовірно, дуже сильно підвищить температуру гальмівного матеріалу, тому ця техніка непрактична. Замість цього вантажівка буде використовувати техніку гальмування двигуном. Інша ідея лежить в основі останніх технологій гібридних та електричних автомобілів, де механічна енергія (кінетична та гравітаційна потенційна енергія) перетворюється гальмами в електричну енергію в акумуляторі, процес називається рекуперативним гальмуванням.

У поширеній задачі об'єкти з різними температурами контактують один з одним, але ізолювано від усього іншого, і їм дозволяється прийти в рівновагу. Контейнер, який перешкоджає передачі тепла всередину або назовні, називається **калориметром**, а використання калориметра для вимірювання (як правило, тепла або питомої теплоємності) називається **калориметрією**. Ми будемо використовувати термін «задача калориметрії» для позначення будь-якої задачі, в якій відповідні об'єкти термічно ізолювані від навколишнього середовища. Важлива ідея при розв'язанні задач калориметрії полягає в тому, що під час теплообміну між об'єктами, ізолюваними від навколишнього середовища, теплота, отримана холоднішим об'єктом, повинна дорівнювати теплу, втраченому більш гарячим об'єктом, через збереження енергії:

$$Q_{cold} + Q_{hold} = 0. \quad (1.6)$$

Ми виражаємо цю ідею, записуючи, що сума теплоти дорівнює нулю, тому що отримана теплота зазвичай вважається позитивною; втрачене тепло, негативне.

ПРИКЛАД 1.7 Розрахунок кінцевої температури в калориметрії

Припустімо, ви налили 0,25 кг 20°C води (приблизно чашку) в алюмінієву каструлю вагою 0,5 кг, зняту з плити, з температурою 150°C. Припустімо, що теплопередача не відбувається ні до чого іншого: каструлю ставлять на ізольовану підкладку, і теплопередача повітрю нехтується протягом короткого часу, необхідного для досягнення рівноваги. Таким чином, це проблема калориметрії, навіть якщо ізоляційний контейнер не вказано. Припустімо також, що википає незначна кількість води. Яка температура, коли вода і каструля досягають теплової рівноваги?

Стратегія

Спочатку каструля та вода не знаходяться в тепловій рівновазі: каструля має вищу температуру, ніж вода. Теплопередача відновлює теплову рівновагу після контакту води та каструлі; він припиняється, коли досягається теплова рівновага між каструлею та водою. Тепло, яке втрачає каструля, дорівнює теплу, яку отримує вода — це основний **принцип калориметрії**.

Розв'язання

1. Використовуйте рівняння теплопередачі $Q = cm\Delta T$, щоб виразити теплоту, втрачену алюмінієвою каструлею, через масу каструлі, питому теплоємність алюмінію, початкову температуру каструлі та кінцеву температуру:

$$Q_{hot} = c_{Al}m_{Al}(T_f - 150^\circ\text{C}).$$

2. Виразіть теплоту набуту водою в термінах маси води, питомої теплоємності води, початкової температури води та кінцевої температури:

$$Q_{cold} = c_W m_W (T_f - 20^\circ\text{C})$$

3. Зауважте, що $Q_{hot} < 0$ і $Q_{cold} > 0$ та що, як зазначено вище, їх сума повинна дорівнювати нулю:

$$Q_{hot} + Q_{cold} = 0.$$

$$Q_{hot} = -Q_{cold}.$$

$$c_{Al}m_{Al}(T_f - 150^\circ\text{C}) = -c_W m_W (T_f - 20^\circ\text{C}).$$

4. Перенесіть усі терміни, що стосуються T_f ліворуч, а всі інші терміни — праворуч. Розв'язання для T_f :

$$T_f = \frac{c_{Al}m_{Al}(150^\circ\text{C}) + c_W m_W (20^\circ\text{C})}{c_{Al}m_{Al} + c_W m_W},$$

і вставте числові значення:

$$T_f = \frac{(0,5 \text{ кг})(900 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot ^\circ\text{C}))(150^\circ\text{C}) + (0,25 \text{ кг})(4186 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot ^\circ\text{C}))(20^\circ\text{C})}{(0,5 \text{ кг})(900 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot ^\circ\text{C})) + (0,25 \text{ кг})(4186 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot ^\circ\text{C}))} = 59,1^\circ\text{C}.$$

Обговорення

Чому кінцева температура набагато ближча до 20°C ніж до 150°C? Причина полягає в тому, що вода має більшу питому теплоємність, ніж більшість

звичайних речовин, і, таким чином, зазнає меншої зміни температури для даної теплопередачі. Велика водойма, наприклад озеро, потребує великої кількості тепла, щоб відчутно підвищити її температуру. Це пояснює, чому температура озера залишається відносно постійною протягом дня, навіть коли зміна температури повітря велика. Однак температура води змінюється протягом тривалого періоду часу (наприклад, літо на зиму).

ПЕРЕВІРТЕ СВОЄ РОЗУМІННЯ 1.3.

Якщо 25 кДж необхідно, щоб підвищити температуру породи від 25°C до 30°C, скільки тепла необхідно щоб нагріти породу від 45°C до 50°C?

ПРИКЛАД 1.8 Теплоємність, що залежить від температури.

При низьких температурах питома теплоємність твердих тіл зазвичай пропорційна T^3 . Перше розуміння такої поведінки відбулося завдяки голландському фізику Пітеру Дебаю, який у 1912 році розглядав атомні коливання за допомогою квантової теорії, яку нещодавно використав для випромінювання Макс Планк. Наприклад, хорошим наближенням для питомої теплоємності солі, NaCl, є

$$c = 3,33 \times 10^{-6} \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \left(\frac{T}{321 \text{ К}} \right)^3$$

Постійну температуру 321 К, називають **температурою Дебая** θ_D NaCl, і формула добре працює, коли $T < 0,04 \theta_D$. Використовуючи цю формулу, скільки тепла потрібно для підвищення температури 24,0 г NaCl від 5 К до 15 К?

Розв'язання

Оскільки теплоємність залежить від температури, нам потрібно використати рівняння

$$c = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT}.$$

Ми розв'язуємо це рівняння для Q шляхом інтегрування обох частин:

$$Q = m \int_{T_1}^{T_2} c dT.$$

Потім ми підставляємо задані значення та обчислюємо інтеграл:

$$\begin{aligned} Q &= (0,024 \text{ кг}) \int_{T_1}^{T_2} 3,33 \times 10^{-6} \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \left(\frac{T}{321 \text{ К}} \right)^3 dT = \\ &= \left(6,04 \times 10^{-4} \frac{\text{Дж}}{\text{К}^4} \right) T^4 \Big|_{5\text{К}}^{15\text{К}} = 0,302 \text{ Дж}. \end{aligned}$$

Обговорення

Якби ми використовували рівняння $Q = cm\Delta T$ та питому теплоємність солі $800 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{°C}}$ при кімнатної температурі, ми б отримали зовсім інше значення.

1.5. Фазові зміни

Навчальні цілі

Після вивчення цього розділу ви зможете:

- Описувати фазові переходи та рівновагу між фазами
- Розв'язувати задачі, пов'язані з прихованою теплотою
- Розв'язувати калориметричні задачі, що включають фазові зміни.

Фазові переходи відіграють важливу теоретичну та практичну роль у дослідження теплового потоку. При **плавленні** тверда речовина перетворюється на рідину; протилежний процес — **замерзання**. При випаровуванні рідина перетворюється на газ; протилежним процесом є **конденсація**. Речовина плавиться або замерзає при температурі, яка називається **температурою плавлення**, і кипить (швидко випаровується) або конденсується при **температурі кипіння**. Ці температури залежать від тиску. Високий тиск сприяє більш щільній формі, тому зазвичай високий тиск підвищує температуру плавлення та кипіння, а низький знижує їх. Наприклад, температура кипіння води становить 100°C при $1,00$ атм. При вищому тиску температура кипіння вища, а при нижчому – нижча. Основним винятком є танення і замерзання води, про що йдеться в наступному розділі.

Фазові діаграми

Фазова речовина залежить від тиску та температури. Таким чином, графіки залежності тиску від температури, що показують фазу в кожній області, дають суттєве уявлення про теплові властивості речовин. Такий графік pT називається **фазовою діаграмою**. На рис. 1.12 зображено фазову діаграму для води. За допомогою графіка, якщо відомі тиск і температура, можна визначити фазу води. Суцільні криві — межі між фазами — показують **фазові переходи**, тобто **температури і тиски, при яких фази співіснують**. Наприклад, температура кипіння води становить 100°C при $1,00$ атм. З підвищенням тиску температура кипіння поступово підвищується до 374°C при 218 атм. Скороварка (або навіть накрита каструля) готує їжу швидше, ніж відкрита каструля, тому що вода може існувати у вигляді рідини при температурах вищих 100°C , ніж без повного кипіння. (Як ми побачимо в наступному розділі, рідка вода проводить тепло краще, ніж пара або гаряче повітря.) Крива точки кипіння закінчується в певній точці, яка називається **критичною точкою**, тобто **критичною температурою**, вище якої рідина і газ фази не можна розрізнити; речовина називається **надкритичною рідиною**. При досить високому тиску вище критичної точки газ має густину рідини, але не конденсується. Вуглекислий газ, наприклад, є надкритичним за всіх температур вище 31°C . **Критичний тиск — тиск у критичної точки.**

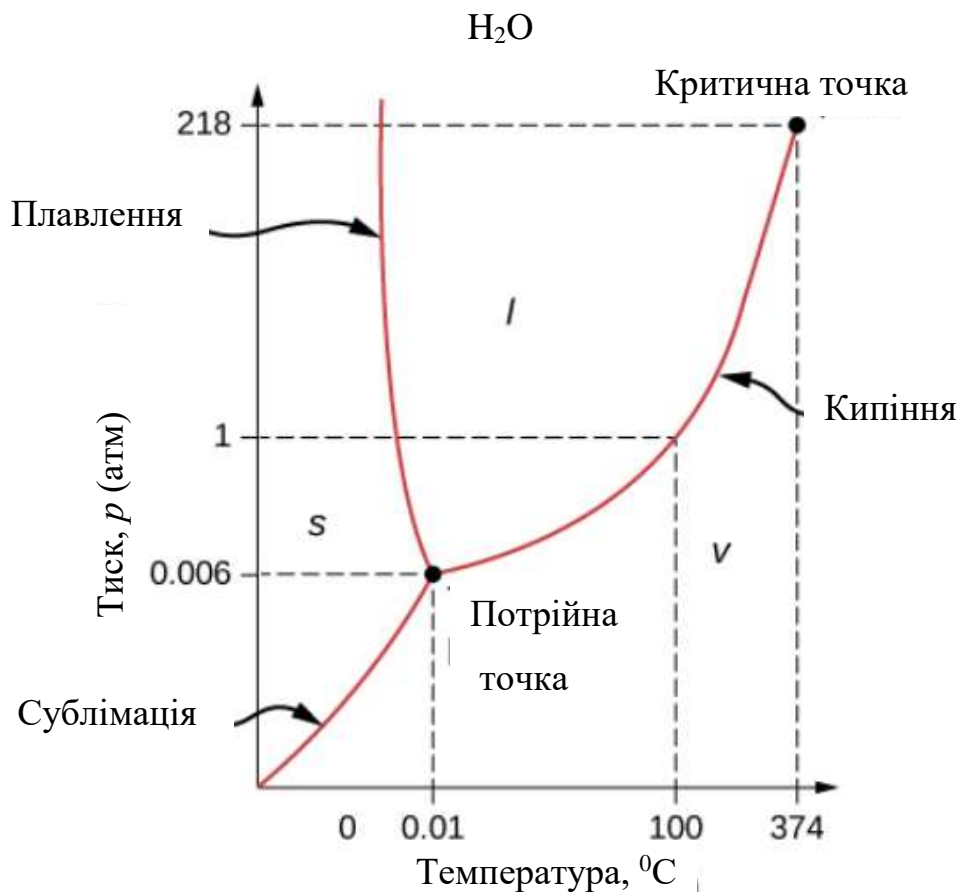


Рис. 1.12 .Фазова діаграма (pT графік) для води показує тверду (S), рідку (L) і парову (V) фази. При температурах і тиску, вищих за критичну точку, немає різниці між рідиною і паром. Зауважте, що осі нелінійні, а графік не масштабований. Цей графік спрощений — він пропускає кілька екзотичних фаз льоду при більш високому тиску. Фазова діаграма води є незвичайною, оскільки крива температури плавлення має негативний нахил, показуючи, що ви можете розтопити лід, підвищивши тиск

Подібним чином крива між областями твердої і рідкої речовини на рис. 1.12 показує температуру плавлення при різних тисках. Наприклад, температура плавлення становить 0°C при $1,00$ атм, як і очікувалося. Вода має незвичайну властивість: лід має меншу густину, ніж рідка вода в точці танення, тому при фіксованій температурі ви можете змінити фазу з твердої (лід) на рідку (вода) шляхом збільшення тиску. Тобто температура танення льоду падає з підвищенням тиску, як показує фазова діаграма. Наприклад, коли автомобіль їде по снігу, підвищений тиск у шинах розтоплює сніжинки; потім вода знову замерзає і утворює шар льоду. Як ви дізналися з попереднього розділу про термометри та температурні шкали, потрійна точка — це комбінація температури й тиску, за якої лід, рідка вода й водяна пара можуть стабільно співіснувати, тобто всі три фази існують у рівновазі. Для води потрійна точка виникає при $273,16$ К ($0,01^{\circ}\text{C}$) при $611,2$ Па; це більш точна температура калібрування, ніж температура плавлення води при $1,00$ атм, або $273,15$ К ($0,00^{\circ}\text{C}$).

ІНТЕРАКТИВ

Перегляньте це відео (<https://openstax.org/1/21triplepoint>), щоб побачити речовину в її потрійній точці.

При тиску нижче тиску потрійної точки рідкої фази немає; речовина може існувати у вигляді газу або твердої речовини. Для води рідка фаза відсутня при тиску нижче 0,006 атм. Перехід фази від твердої до газоподібної називається **сублімацією**. Можливо, ви помітили, що сніг може зникати в повітрі без сліду рідкої води, або що кубики льоду можуть зникати в морозилці. Обидва є прикладами сублімації. Трапляється й зворотнє: на дуже холодних вікнах може утворюватися іній, не проходячи через стадію рідини. На рис. 1.13 показаний результат, а також показаний знайомий приклад сублімації.



Рис. 1.13. Прямі переходи між твердою речовиною та парою є звичайними, іноді корисними та навіть красивими. (a) Сухий лід сублімується безпосередньо до вуглекислого газу. Видимий «дим» складається з крапель води, які конденсуються в повітрі, охолодженому сухим льодом. (b) Іній утворює візерунки на дуже холодному вікні, приклад твердого тіла, утвореного безпосередньо з пари

Вуглекислий газ не має рідкої фази при атмосферному тиску. Тверду речовину CO_2 називають **сухим льодом**, оскільки замість того, щоб танути, вона сублімується. Його температура сублімації при атмосферному тиску становить -78°C . Деякі освіжувачі повітря використовують сублімацію твердої речовини для поширення аромату по кімнаті. Деякі тверді речовини, такі як чотириокис осмію, настільки токсичні, що їх потрібно зберігати в герметичних контейнерах, щоб запобігти впливу на людину їхніх сублімаційних парів.

Рівновага

При температурі плавлення тверда і рідка фази знаходяться в рівновазі. Якщо додати тепло, частина твердої речовини розплавиться, а якщо тепло прибрати, частина рідини замерзне. Ситуація дещо складніша для рівноваги рідина-газ. Як правило, рідина і газ знаходяться в рівновазі за будь-якої температури. Ми називаємо газову фазу парою, якщо вона існує при температурі

нижче температури кипіння, як це відбувається з водою при 20°C . Рідина в закритій ємності при фіксованій температурі випаровується, доки тиск газу не досягне певного значення, яке називається **тиском пари**, яке залежить від газу та температури. У цій рівновазі, якщо додати тепло, частина рідини випарується, а якщо тепло відібрати, частина газу конденсуватиметься; молекули або приєднуються до рідини, або утворюють зважені краплі. Якщо рідини недостатньо, щоб газ досяг тиску пари в контейнері, вся рідина зрештою випаровується. Якщо тиск парів рідини перевищує загальний тиск навколишнього середовища, включно з будь-яким повітрям (чи іншим газом), рідина швидко випаровується; іншими словами, кипить. Таким чином, температура кипіння рідини при даному тиску - це температура, при якій тиск її пари дорівнює тиску навколишнього середовища. Рідка і газова фази знаходяться в рівновазі при температурі кипіння (рис. 1.14).

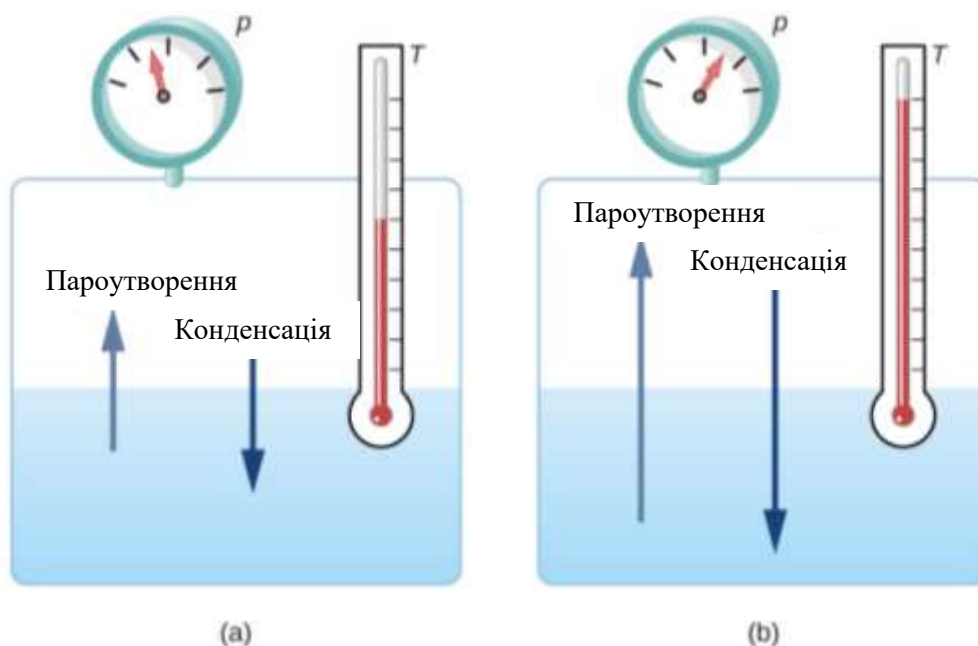


Рис. 1.14. Рівновага між рідиною та газом при двох різних температурах кипіння в закритій ємності. (a) Швидкості кипіння та конденсації рівні за цієї комбінації температури та тиску, тому рідка та газова фази знаходяться в рівновазі. (b) При вищій температурі швидкість кипіння швидша, тобто швидкість, з якою молекули залишають рідину та потрапляють у газ, є швидшою. Це збільшує кількість молекул у газі, що підвищує тиск газу, що, у свою чергу, збільшує швидкість, з якою молекули газу конденсуються та потрапляють у рідину. Тиск припиняє зростати, коли він досягає точки, коли швидкість кипіння та швидкість конденсації зрівнюються. Газ і рідина знову перебувають у рівновазі при цій вищій температурі та тиску

Якщо речовина знаходиться в закритій ємності при температурі кипіння, то рідина кипить і газ конденсується з однаковою швидкістю без чистої зміни їх кількості. Для води температура кипіння становить 100°C при $1,00$ атм, тому вода і пара повинні знаходитися в рівновазі за цих умов. Чому відкрита каструля з водою при 100°C повністю википає? Газ, що оточує відкриту каструлю, не є

чистою водою: він змішаний з повітрям. Якщо чиста вода і пара знаходяться в закритій ємності при 100°C та тиску $1,00$ атм, вони будуть співіснувати, але з повітрям над ємністю буде менше молекул води для конденсації, і вода википить. Інший спосіб побачити це: у точці кипіння тиск пари дорівнює тиску навколишнього середовища. Однак частина тиску навколишнього середовища виникає через повітря, тому тиск пари менший, ніж тиск пари при цій температурі, і випаровування триває. До речі, рівноважний тиск пари твердих речовин не дорівнює нулю, і цей факт пояснює сублимацію.

ПЕРЕВІРТЕ СВОЄ РОЗУМІННЯ 1.4. Поясніть, чому чашка води (або газованої води) з кубиками льоду залишається незмінною навіть у спекотний літній день?

Зміна фази та прихована теплота

Досі ми обговорювали передачу тепла, яка викликає зміну температури. Однак при фазовому переході теплопередача не викликає жодних змін температури. Для прикладу фазових змін розглянемо додавання тепла до зразка льоду при -20°C (рис. 1.15) і атмосферному тиску.

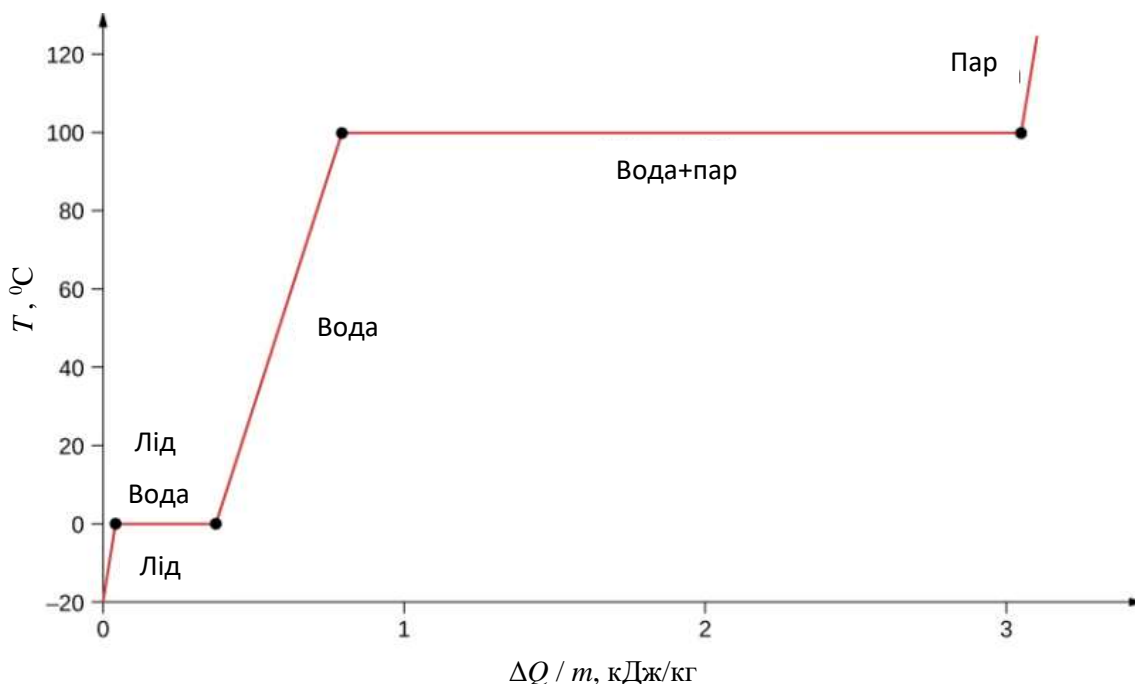


Рис. 1.15. Залежність температури від тепла. Система побудована таким чином, що пара не випаровується, поки лід нагрівається, перетворюючись на рідку воду, і так що, коли відбувається випаровування, пара залишається в системі. Довгі періоди постійних температур при 0°C та 100°C відображають велику кількість тепла, необхідного для плавлення та випаровування відповідно

Температура льоду зростає лінійно, поглинаючи тепло з постійною швидкістю $2090 \frac{\text{Дж}}{\text{кг}\cdot^{\circ}\text{C}}$, доки не досягне температури 0°C . Після досягнення цієї температури лід починає танути й продовжує танути, доки не розтане,

поглинаючи 333 кДж/кг тепла. Температура залишається постійною 0°C під час цієї зміни фази. Коли весь лід розтане, температура рідкої води підвищується, поглинаючи тепло з новою постійною швидкістю $4186 \frac{\text{Дж}}{\text{кг}\cdot^\circ\text{C}}$. При 100°C вода починає кипіти. Температура знову залишається постійною під час цієї фазової зміни, тоді як вода поглинає 2256 кДж/кг тепла і перетворюється на пару. Коли вся рідина перетвориться на пару, температура знову підвищується, поглинаючи тепло зі швидкістю $2020 \frac{\text{Дж}}{\text{кг}\cdot^\circ\text{C}}$. Якби ми почали з пари та охолодили його, щоб він конденсувався у рідку воду та замерзав у лід, процес змінився б у зворотному напрямку, і температура знову стала б постійною під час кожного фазового переходу.

Куди йде теплота, що додається під час плавлення чи кипіння, враховуючи, що температура не змінюється до повного переходу? Для розплавлення твердого тіла потрібна енергія, оскільки сили тяжіння між молекулами в твердому тілі повинні бути розбиті, щоб у рідині молекули могли рухатися з порівнянною кінетичною енергією; таким чином, підвищення температури не відбувається. Енергія потрібна для випаровування рідини з подібних причин. І навпаки, робота здійснюється силами притягання, коли молекули зближуються під час замерзання та конденсації. Цю енергію необхідно передати із системи, як правило, у вигляді тепла, щоб дозволити молекулам залишатися разом (рис. 1.18). Таким чином, конденсація виникає у зв'язку з холодними предметами — наприклад, склом на рис. 1.16.



Рис. 1.16. На цій склянці холодного чаю утворюється конденсат, оскільки температура навколишнього повітря знижується. Повітря не може утримувати стільки води, скільки було за кімнатної температури, тому вода конденсується. Енергія виділяється, коли вода конденсується, прискорюючи танення льоду в склі

Енергія, що виділяється під час замерзання рідини, використовується виробниками апельсинів, коли температура наближається до 0°C. Виробники

розпилюють воду на дерева, щоб вода замерзла, а тепло передавалося зростаючим апельсинам. Це запобігає зниженню температури всередині апельсина нижче нуля, що може пошкодити плід (рис. 1.17).



Рис. 1.17. Лід на цих деревах виділяв велику кількість енергії, коли він замерзав, допомагаючи запобігти зниженню температури дерев нижче 0°C. Сади навмисно розбризкують водою, щоб уникнути сильних морозів

Енергія, яка бере участь у фазовій зміні, залежить від кількості зв'язків або силових пар та їх сили. Число зв'язків пропорційне числу молекул i , отже, масі зразка. Енергія на одиницю маси, необхідна для переходу речовини з твердої фази в рідку фазу, або яка виділяється, коли речовина перетворюється з рідкого стану в тверду, відома як **теплота плавлення**. Енергія на одиницю маси, необхідна для переходу речовини з рідкої фази в пароподібну, відома як **теплота пароутворення**. Величина сил залежить від типу молекул. Тепло Q , поглинене або виділене під час зміни фази у зразку маси m , визначається як

$$Q = mL_f \text{ (плавлення / замерзання)}, \quad (1.7)$$

$$Q = mL_V \text{ (випаровування / конденсація)}, \quad (1.8)$$

де прихована теплота плавлення L_f та прихована теплота випаровування L_V є константами матеріалу, які визначаються експериментально. (Прихована теплота також називається **коефіцієнтом прихованої теплоти** та теплою перетворення.) Ці константи є «латентними», або прихованими, тому що під час фазових змін енергія входить або виходить із системи, не викликаючи зміни температури в системі, отже, по суті, енергія прихована.

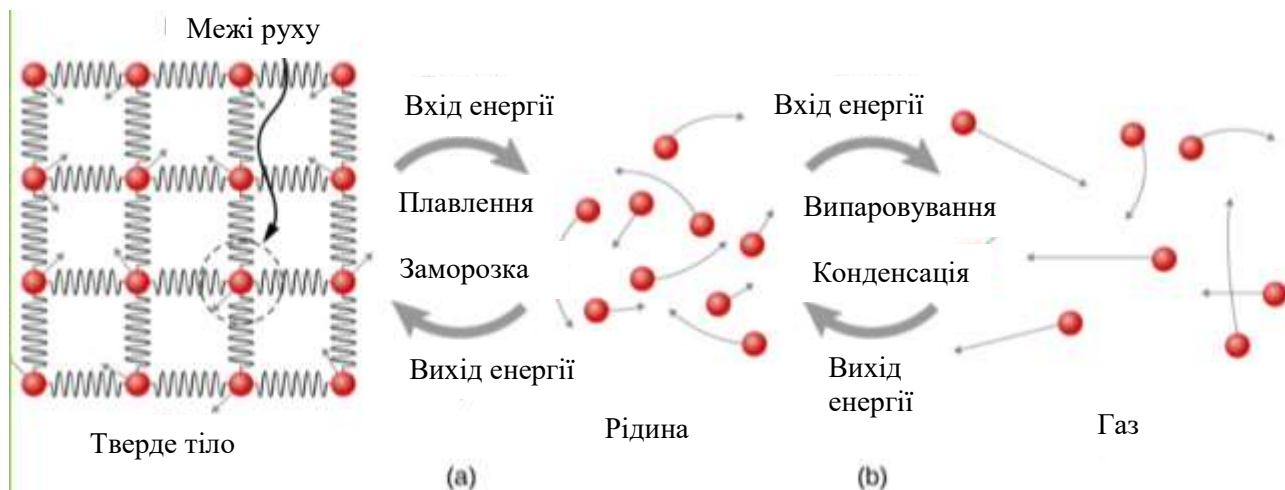


Рис. 1.18 (а) Енергія потрібна для часткового подолання сил притягання (змодельованих як пружини) між молекулами в твердому тілі з утворенням рідини. Щоб відбулося замерзання, ця сама енергія повинна бути вилучена з рідини. (б) Молекули розходяться на великі відстані при переході з рідини в пару, що вимагає значної енергії для повного подолання молекулярного тяжіння. Для того, щоб відбулася конденсація, у пари необхідно відібрати таку ж енергію

У табл. 1.4 наведено репрезентативні значення L_f і L_v в кДж/кг разом із температурами плавлення та кипіння.

Таблиця 1.4

Теплота плавлення та пароутворення^[1]

Речовина	Точка плавлення	L_f		Точка плавлення	L_v	
		кДж/кг	ккал/к		ккал/к	kcal/kg
Helium ^[2]	-272.2 (0.95 K)	5.23	1.25	-268.9 (4.2 K)	20.9	4.99
Hydrogen	-259.3 (13.9 K)	58.6	14.0	-252.9 (20.2 K)	452	108
Nitrogen	-210.0 (63.2 K)	25.5	6.09	-195.8 (77.4 K)	201	48.0
Oxygen	-218.8 (54.4 K)	13.8	3.30	-183.0 (90.2 K)	213	50.9
Ethanol	-114	104	24.9	78.3	854	204
Ammonia	-75	332	79.3	-33.4	1370	327
Mercury	-38.9	11.8	2.82	357	272	65.0
Water	0.00	334	79.8	100.0	2256 ^[3]	539 ^[4]
Sulfur	119	38.1	9.10	444.6	326	77.9
Lead	327	24.5	5.85	1750	871	208

Antimony	631	165	39.4	1440	561	134
Aluminum	660	380	90	2450	11400	2720
Silver	961	88.3	21.1	2193	2336	558
Gold	1063	64.5	15.4	2660	1578	377
Copper	1083	134	32.0	2595	5069	1211
Uranium	1133	84	20	3900	1900	454
Tungsten	3410	184	44	5900	4810	1150

^[1]Значення, наведені для нормальних температур плавлення та кипіння при стандартному атмосферному тиску (1 атм). ^[2]Гелій не має твердої фази при атмосферному тиску. Вказана температура плавлення при тиску 2,5 МПа. ^[3]При 37°C (температурі тіла) теплота випаровування води L_V становить 2430 кДж/кг або 580 ккал/кг. ^[4]При 37°C (температурі тіла) теплота пароутворення для води становить 2430 кДж/кг або 580 ккал/кг.

Зауважимо, що загалом $L_V > L_f$. Таблиця показує, що кількість енергії, яка бере участь у фазових змінах, може легко бути порівнянною або більшою, ніж кількість енергії, яка бере участь у зміні температури, як показано на рис. 1.15 і супровідному поясненні.

Фазові зміни можуть мати сильний стабілізуючий ефект при температурах, не близьких до точок плавлення та кипіння, оскільки випаровування та конденсація відбуваються навіть при температурах нижче точки кипіння. Наприклад, температура повітря у вологому кліматі рідко піднімається вище приблизно 38°C, тому що більша частина теплопередачі йде на випаровування води в повітря. Подібним чином температура у вологу погоду рідко опускається нижче **точки роси** — температури, при якій відбувається конденсація, враховуючи концентрацію водяної пари в повітрі, — оскільки під час конденсації водяної пари виділяється дуже багато тепла.

Для випаровування води нижче температури кипіння потрібно більше енергії, ніж при температурі кипіння, тому що кінетична енергія молекул води при температурах нижче 100°C менше ніж при 100°C, тому менше енергії доступно від випадкових теплових рухів. Наприклад, при температурі тіла випаровування поту зі шкіри вимагає підведення тепла 2428 кДж/кг, що приблизно на 10% вище, ніж прихована теплота випаровування при 100°C. Це тепло надходить від шкіри, і цей охолоджуючий ефект випаровування потовиділення допомагає знизити температуру тіла в жарку погоду. Однак висока вологість перешкоджає випаровуванню, тому температура тіла може підвищитися, а невипарований піт може залишитися на лобі.

ПРИКЛАД 1.9. Обчислення кінцевої температури на основі зміни фази

Три кубики льоду використовуються для охолодження газованої води масою $m_{soda} = 0,25$ кг. Лід знаходиться при температурі 0°C . Маса льоду становить $6,0$ г. Припустимо, що содова зберігають у пінопластовому контейнері, тому втратами тепла можна знехтувати, і що содова має таку ж питому теплоємність, як і вода. Знайдіть кінцеву температуру, коли весь лід розтане.

Стратегія

Кубики льоду мають температуру плавлення 0°C . Тепло передається від содової до льоду для плавлення. Плавлення дає воду при температурі 0°C , тому більше тепла передається від содової до цієї води, поки система вода + содова не досягне теплової рівноваги. Теплота, що передається льоду, дорівнює

$$Q_{ice} = m_{ice}L_f + m_{ice}c_W(T_f - 0^\circ\text{C}).$$

Тепло, що виділяється содовою, дорівнює

$$Q_{soda} = m_{soda}c_W(T_f - 20^\circ\text{C}).$$

Оскільки тепла не втрачається $Q_{ice} = -Q_{soda}$, як у прикладі 1.7, тому

$$m_{ice}L_f + m_{ice}c_W(T_f - 0^\circ\text{C}) = -m_{soda}c_W(T_f - 20^\circ\text{C}).$$

Отримайте невідому величину T_f :

$$T_f = \frac{m_{soda}c_W(20^\circ\text{C}) - m_{ice}L_f}{(m_{soda} + m_{ice})c_W}.$$

Розв'язання

Спочатку ми визначимо відомі величини. Маса льоду дорівнює $m_{ice} = 3 \times 6 \text{ г} = 0,018$ кг, а маса содової дорівнює $m_{soda} = 0,25$ кг. Тоді ми обчислюємо кінцеву температуру:

$$T_f = \frac{20930 \text{ Дж} - 6012 \text{ Дж}}{1122 \text{ Дж}/^\circ\text{C}} = 13^\circ\text{C}.$$

Обговорення

Цей приклад ілюструє які великі енергії залучені під час зміни фази. Маса льоду становить приблизно 7% від маси содової, але це призводить до помітної зміни температури содової. Хоча ми припустили, що лід має температуру замерзання, це нереально для льоду прямо з морозильної камери: типова температура становить -6°C . Однак це виправлення не суттєво змінює результат, який ми знайшли. Ви можете пояснити чому?

Подібно до переходів тверде тіло-рідина та рідина-пар, прямі переходи тверде тіло-пар або сублімація включають тепло. Передана енергія визначається рівнянням $Q = mL_S$, де L_S – **теплота сублімації**, аналогічна L_f і L_V .

Теплота сублімації при даній температурі дорівнює теплоті плавлення плюс теплота пароутворення при цій температурі. Тепер ми можемо розрахувати будь-яку кількість ефектів, пов'язаних із зміною температури та фази. У

кожному випадку необхідно визначити, яка температура і фазові зміни відбуваються. Майте на увазі, що теплообмін і робота можуть викликати як температурні, так і фазові зміни.

СТРАТЕГІЯ ВИРІШЕННЯ ПРОБЛЕМ

Вплив теплообміну

1. Розгляньте ситуацію, щоб визначити, чи є зміна температури або фази. Чи відбувається передача тепла в систему або з неї? Якщо невідомо, чи відбувається зміна фази чи ні, ви можете спочатку вирішити проблему так, ніби змін фази не було, і перевірити отриману зміну температури. Якщо цього достатньо, щоб перейти через точку кипіння або плавлення, вам слід повернутися назад і вирішити задачу поетапно — зміна температури, зміна фази, наступна зміна температури тощо.

2. Визначте та перерахуйте всі об'єкти, які змінюють температуру або фазу.

3. Визначте, що саме потрібно визначити в задачі (визначте невідомі). Письмовий список корисний.

4. Складіть список того, що надано або ці можна зробити висновок із сформульованої проблеми (визначте відомі). Якщо відбувається зміна температури, передана теплота залежить від питомої теплоємності речовини (теплопередача, питома теплоємність і калориметрія), а якщо є зміна фази, передана теплота залежить від прихованої теплоти речовини (табл. 1.4).

5. Розв'яжіть відповідне рівняння величини, яка визначається (невідомого).

6. Підставте відомі разом з одиницями у відповідне рівняння та отримайте числові розв'язки з одиницями. Можливо, вам знадобиться зробити це поетапно, якщо процес має більше ніж один стан, наприклад зміна температури з подальшою зміною фази. Однак у задачі калориметрії кожен крок відповідає члену в одному рівнянні $Q_{hot} + Q_{cold} = 0$.

7. Перевірте відповідь, чи вона обґрунтована. Це має сенс? Наприклад, будьте впевнені, що будь-яка зміна температури не спричиняє також зміни фази, які ви не врахували.

ПЕРЕВІРТЕ СВОЄ РОЗУМІННЯ 1.5. Чому сніг часто залишається навіть тоді, коли температура вдень вища за температуру замерзання?

1.6. Механізми теплообміну

Навчальні цілі

Після вивчення цього розділу ви зможете:

- Пояснити деякі явища, які включають кондуктивний, конвективний і радіаційний теплообмін
- Розв'язати задачі про зв'язок між теплообміном, часом і швидкістю теплопередачі, перенесення

- Розв'язать задачі, використовуючи формули провідності та випромінювання.

Методи, за допомогою яких це відбувається, не менш цікаві, ніж вплив теплопередачі на систему. Щоразу, коли є різниця температур, відбувається теплопередача. Це може відбуватися швидко, як через каструлю, або повільно, як через стінки скрині з льодом для пікніка. Теплопередача пов'язана з такою кількістю процесів, що важко уявити ситуацію, коли теплопередачі не відбувається (рис. 1.19).

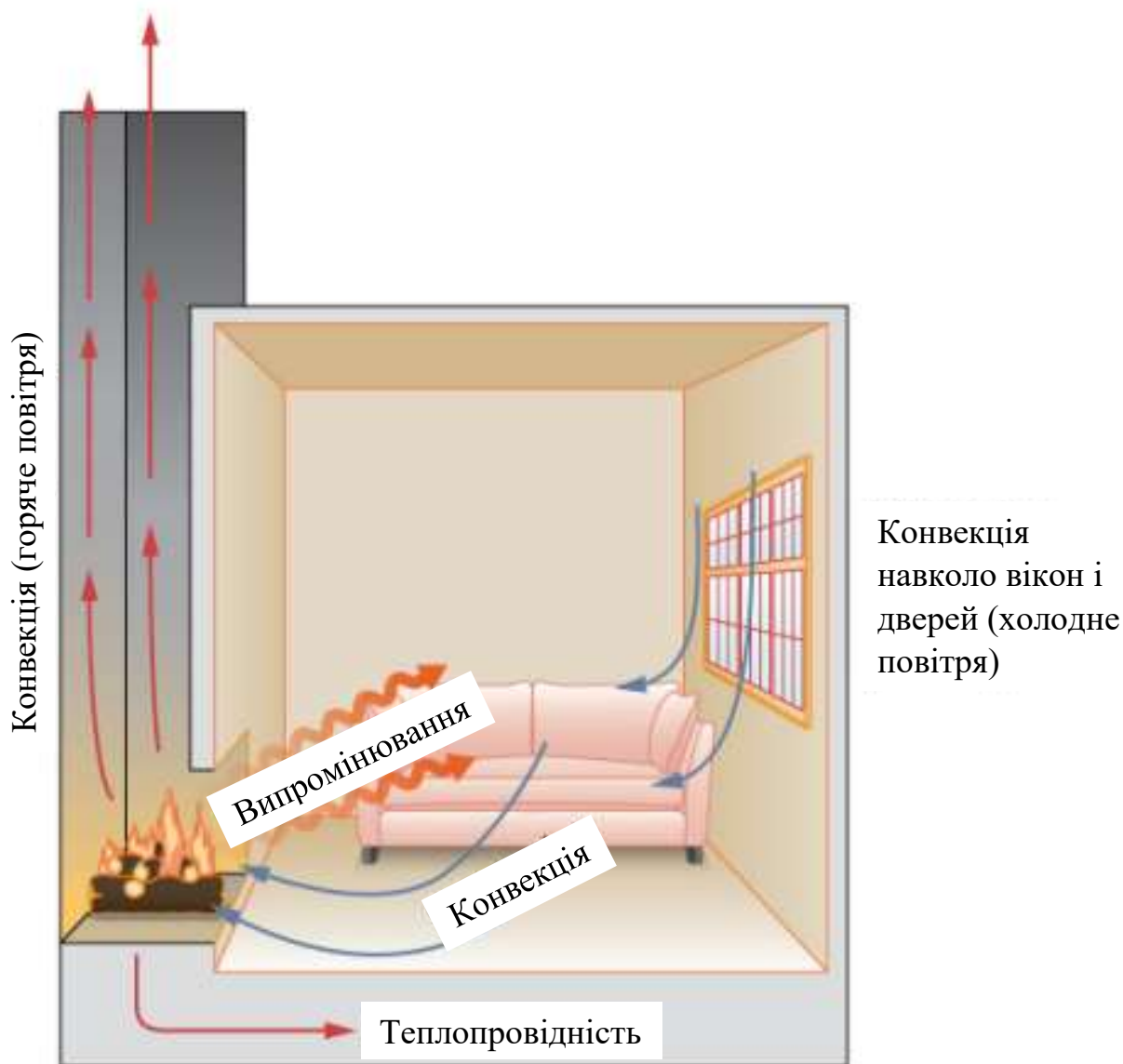


Рис. 1.19. У каміні теплопередача відбувається всіма трьома способами: провідністю, конвекцією та випромінюванням. Радіація відповідає за більшу частину тепла, що передається в приміщення. Передача тепла також відбувається через кондукцію в приміщення, але набагато повільніше. Передача тепла за допомогою конвекції також відбувається через холодне повітря, що надходить у кімнату навколо вікон, і гаряче повітря, що виходить з кімнати, піднімаючись угору по димоходу

Проте кожна теплопередача відбувається лише трьома методами:

1. **Кондукція (теплопровідність)** – це передача тепла через нерухому речовину шляхом фізичного контакту. (Матерія нерухома в макроскопічному масштабі — ми знаємо, що тепловий рух атомів і молекул відбувається за будь-якої температури вище абсолютного нуля.) Тепло, яке передається від конфорки плити через дно каструлі до їжі в каструлі, передається за провідністю.

2. **Конвекція** – це передача тепла шляхом макроскопічного руху рідини. Цей тип переміщення відбувається, наприклад, у печі з примусовою вентиляцією та погодними системами.

3. **Передача тепла випромінюванням** відбувається, коли випромінюються або поглинаються мікрохвилі, інфрачервоне випромінювання, видиме світло або інша форма електромагнітного випромінювання. Яскравим прикладом є нагрівання Землі Сонцем. Менш очевидний приклад - теплове випромінювання людського тіла. На ілюстрації на початку цього розділу вогонь зігріває обличчя снігоступів переважно радіацією. Конвекція переносить деяку кількість тепла до них, але більша частина повітряного потоку від вогню спрямована вгору (створюючи звичну форму полум'я), переносячи тепло до їжі, що готується, і в небо. Люди, які ходять на снігоступах, носять одяг з низькою електропровідністю, щоб запобігти витоку тепла з їхніх тіл. У цьому розділі ми детально розглянемо ці методи. Кожен метод має унікальні та цікаві характеристики, але всі три мають дві спільні риси: вони передають тепло виключно через різницю температур, і чим більша різниця температур, тим швидше теплопередача.

ПЕРЕВІРТЕ СВОЄ РОЗУМІННЯ 1.6. Назвіть приклад із повсякденного життя (відмінний від тексту) для кожного механізму теплопередачі.

Теплопровідність

Коли ви ходите босоніж по килиму у вітальні в холодній кімнаті, а потім ступаєте на кахельну підлогу кухні, ваші ноги відчувають холод на плитці. Цей результат інтригує, оскільки килим і кахельна підлога мають однакову температуру. Різні відчуття пояснюються різною швидкістю теплопередачі: шкіра, яка контактує з плиткою, втрачає тепло швидше, ніж з килимом, тому відчуття холоду є більш інтенсивним. Деякі матеріали проводять теплову енергію швидше, ніж інші. На рис. 1.20 показано матеріал, який повільно проводить тепло — він є хорошим теплоізолятором або поганим теплопровідником — використовується для зменшення потоку тепла в будинок і з нього.



Рис. 1.20 Ізоляція використовується для обмеження теплопровідності зсередини назовні (взимку) і зовні всередину (влітку)

Молекулярна картина теплопровідності допоможе обґрунтувати рівняння, яке його описує. На рис. 1.21 показано молекули в двох тілах при різних температурах T_h і T_c , а також для «гарячого» і «холодного». Середня кінетична енергія молекули в гарячому тілі вища, ніж у більш холодному. Якщо дві молекули стикаються, енергія переходить від молекули з високою енергією до молекули з низькою енергією. У металі картина також включатиме вільні валентні електрони, які стикаються один з одним і з атомами, так само передаючи енергію. Кумулятивний ефект усіх зіткнень — це чистий потік тепла від більш гарячого тіла до більш холодного. Таким чином, швидкість теплопередачі зростає зі збільшенням різниці температур $\Delta T = T_h - T_c$. Якщо температури однакові, чиста швидкість теплопередачі дорівнює нулю. Оскільки кількість зіткнень збільшується зі збільшенням площі, теплопровідність пропорційна площі поперечного перерізу — другий фактор у рівнянні.

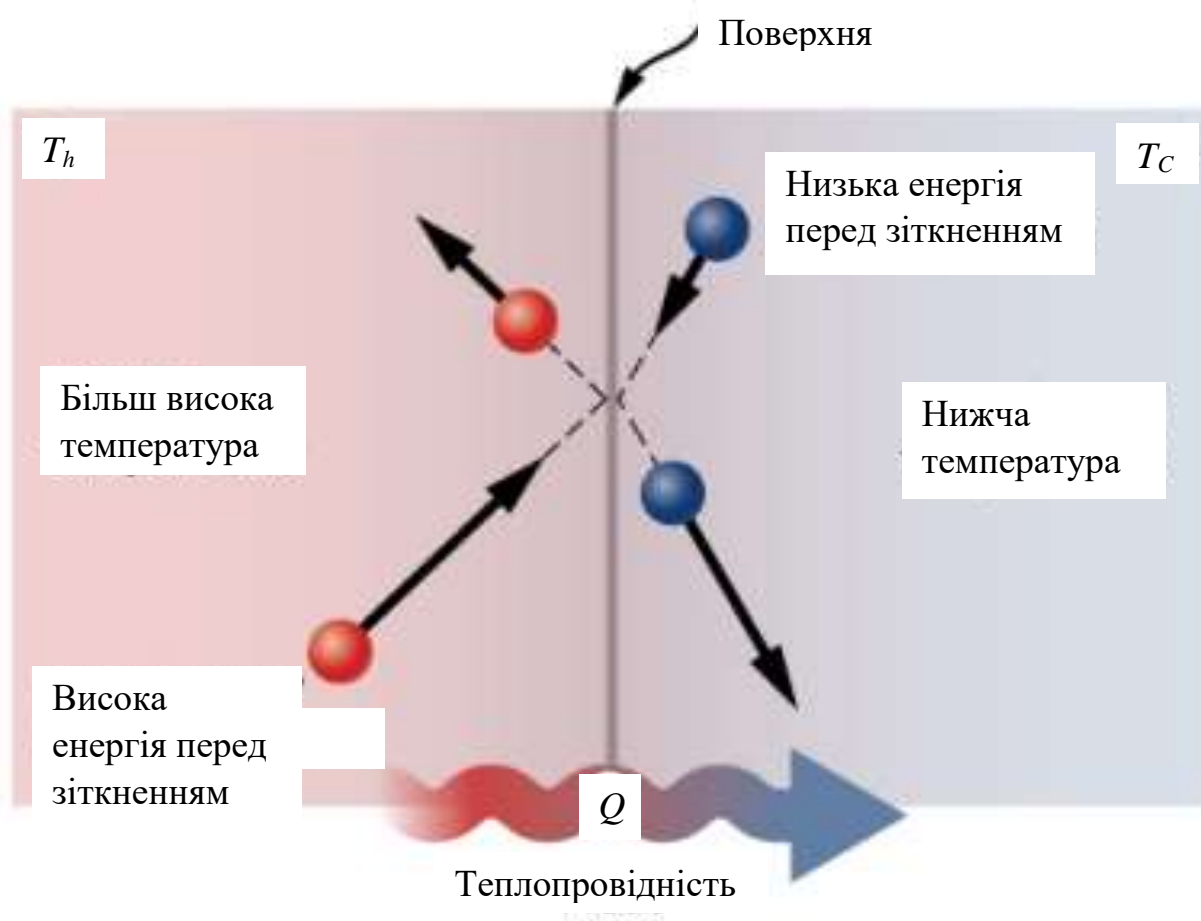


Рис. 1.21. Молекули двох тіл при різних температурах мають різну середню кінетичну енергію. Зіткнення, що відбуваються на поверхні контакту, мають тенденцію переносити енергію з областей з високою температурою в області з низькою температурою. На цій ілюстрації молекула в області нижчої температури (права сторона) має низьку енергію до зіткнення, але її енергія збільшується після зіткнення з високоенергетичною молекулою на поверхні контакту. Навпаки, молекула в області з вищою температурою (ліва сторона) має високу енергію до зіткнення, але її енергія зменшується після зіткнення з молекулою з низькою енергією на поверхні контакту

Третя величина, яка впливає на швидкість теплопровідності, — це товщина матеріалу, через який передається тепло. На рис. 1.22 показана плита з матеріалу з більш високою температурою зліва, ніж справа. Тепло передається зліва направо шляхом серії молекулярних зіткнень. Чим більша відстань між гарячим і холодним, тим більше часу потрібно матеріалу для передачі такої ж кількості тепла.

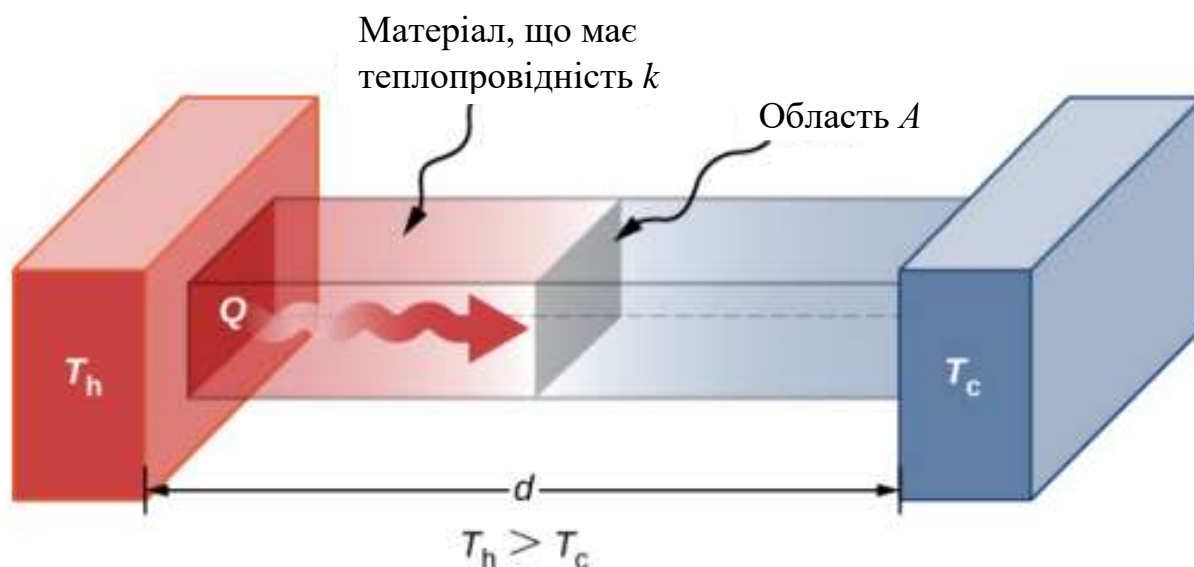


Рис. 1.22. Теплопровідність відбувається через будь-який матеріал, представлений тут прямокутною смугою, чи то віконне скло, чи сало моржа

Усі ці чотири величини входять у просте рівняння, отримане з експериментів і підтвержене ним. Швидкість кондуктивної теплопередачі через плиту з матеріалу, таку як на рис. 1.22, визначається так:

$$P = \frac{dQ}{dt} = \frac{kA(T_h - T_c)}{d}, \quad (1.9)$$

де P — потужність або швидкість теплопередачі у ватах або кілокалоріях на секунду, A і d — площа поверхні та товщина, як показано на рис. 1.22, $T_h - T_c$ — це різниця температур на плиті, а k — **теплопровідність матеріалу**. У табл. 1.5 наведені типові значення теплопровідності. У більш загальному вигляді ми можемо записати

$$P = -kA \frac{dT}{dx}.$$

де x — координата в напрямку теплового потоку. Оскільки на рис. 1.22 потужність і площа постійні, dT/dx є постійними, а температура лінійно зменшується від T_h до T_c .

Таблиця 1.5

Теплопровідність звичайних речовин. Значення наведено для температур поблизу 0°C

Речовина	Теплопровідність k , Вт/(м·°C)
Діамант	2000
Срібло	420
Мідь	390
Золото	318
Алюміній	220
Сталевий чавун	80
Сталь (нержавіюча)	14
Лід	2,2
Скло	0,84

Цегла бетонна	0,84
Вода	0,6
Жирова тканина (без крові)	0,2
Азбест	0,16
Гіпсокартон	0,16
Деревина	0,08-0,16
Сніг (сухий)	0,1
Корок	0,042
Скловата	0,042
Шерсть	0,04
Пухове пір'я	0,025
Повітря	0,023
Пінополістирол	0,01



Рис. 1.23. Скловолоконна плита використовується для утеплення стін і стелі для запобігання теплообміну між внутрішньою частиною будівлі та зовнішнім середовищем

ПРИКЛАД 1.10. Розрахунок теплопередачі за рахунок провідності.

Загальна площа крижаної камери з пінополістиролу має $0,95 \text{ м}^2$, середню товщину стінок $2,5 \text{ см}$. Коробка містить лід, воду та напої в банках. Внутрішня частина коробки зберігається охолодженою за рахунок танення льоду при 0°C . Скільки льоду розтане за один день, якщо холодильник зберігати в багажнику автомобіля при 35°C ?

Стратегія

Це питання стосується як тепла для зміни фази (танення льоду), так і передачі тепла шляхом провідності. Щоб знайти кількість розтопленого льоду, ми повинні знайти чисте передане тепло. Це значення можна отримати шляхом розрахунку швидкості теплопередачі теплопровідністю та множенням на час.

Розв'язок

Спочатку ми визначимо відомі: $k = \frac{0,01 \text{ Вт}}{(\text{м} \cdot ^\circ\text{C})}$ для пінополістиролу, $A = 0,95 \text{ м}^2$, $d = 2,5 \text{ см} = 0,025 \text{ м}$, $T_c = 0^\circ\text{C}$, $T_h = 35^\circ\text{C}$, $t = 1 \text{ доба} = 24 \text{ год} = 86400 \text{ с}$.

Потім ми визначаємо невідомі. Нам потрібно визначити масу льоду, m . Нам також потрібно визначити чисте тепло, передане для розплавлення льоду, Q . Швидкість теплопередачі за рахунок теплопровідності визначається як

$$P = \frac{dQ}{dt} = \frac{kA(T_f - T_c)}{d},$$

Тепло, використане для розплавлення льоду, дорівнює $Q = mL_f$. Ми вводимо відомі значення:

$$P = \frac{(0,01 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot ^\circ\text{C}))(0,95 \text{ м}^2)(35^\circ\text{C} - 0^\circ\text{C})}{0,025 \text{ м}} = 13,3 \text{ Вт}.$$

Помноживши швидкість теплопередачі на час, який ми отримуємо

$$Q = Pt = (13,3 \text{ Вт})(86400 \text{ с}) = 1,15 \times 10^6 \text{ Дж}.$$

Ми встановлюємо це рівним теплу, яке передається для танення льоду $Q = mL_f$, і визначаємо масу m :

$$m = \frac{Q}{L_f} = \frac{1,15 \times 10^6 \text{ Дж}}{334 \times 10^3 \text{ Дж/кг}} = 3,44 \text{ кг}.$$

Обговорення

Результат $3,44 \text{ кг}$ здається приблизно правильним, виходячи з досвіду. Ви можете очікувати використання приблизно 4 кг льоду на день. Якщо ви додаєте гарячу їжу чи напої, знадобиться трохи більше льоду. Таблиця 1.5 показує, що пінополістирол є дуже поганим провідником і, отже, хорошим ізолятором. Інші хороші ізолятори включають скловолокно, шерсть і гусячий пух. Подібно до пінополістиролу, усі вони містять багато невеликих кишень повітря, що користується перевагами поганої теплопровідності повітря.

При розробці ізоляції, чим менша провідність k і чим більша товщина d , тим краще. Таким чином, співвідношення d/k , яке називається R -фактором, є

великим для хорошого ізолятора. **Швидкість кондуктивної теплопередачі** обернено пропорційна R . Коефіцієнти R найчастіше вказуються для побутової ізоляції, холодильників тощо.

Зверніть увагу, що в таблиці 1.5 більшість найкращих теплопровідників — срібло, мідь, золото й алюміній — також є найкращими електропровідниками, оскільки вони містять багато вільних електронів, які можуть переносити теплову енергію. (Алмаз, електричний ізолятор, проводить тепло завдяки атомним коливанням.) Посуд для приготування їжі зазвичай виготовляється з хороших провідників, але ручки посуду, який використовується на плиті, зроблені з хороших ізоляторів (поганих провідників).

ПРИКЛАД 1.11. Два провідники прикладені один до одного.

Сталевий стрижень і алюмінієвий стрижень, кожен діаметром 1,00 см і довжиною 25,0 см, зварені один до одного. Один кінець сталевого стрижня поміщають у великий резервуар з киплячою водою при 100°C , тоді як дальній кінець алюмінієвого стрижня поміщають у великий резервуар з водою при 20°C . Стрижні ізолювані, щоб тепло не виходило з їх поверхонь. Яка температура в місці з'єднання і яка швидкість теплопровідності через цей композитний стрижень?

Стратегія

Тепло, яке потрапляє в сталевий стрижень від киплячої води, не має куди йти, крім як через сталевий стрижень, потім через алюмінієвий стрижень у холодну воду. Тому ми можемо прирівняти швидкість провідності через сталь до швидкості провідності через алюміній. Ми повторюємо обчислення за допомогою другого методу, у якому ми використовуємо термічний опір R стрижня, оскільки він просто додається, коли два стрижні з'єднуються один до одного. (Ми використаємо подібний метод у розділі про кола постійного струму.)

Розв'язок

1. Визначте відомі величини та переведіть їх в одиниці СІ. Довжина кожного стержня $L_{Al} = L_{steel} = 0,25$ м. Площа поперечного перерізу кожного стрижня $A_{Al} = A_{steel} = 7,85 \times 10^{-5}$ м². Теплопровідність алюмінію $k_{Al} = 220$ Вт/(м · °C), теплопровідність сталі $k_{steel} = 80$ Вт/(м · °C), температура на гарячому кінці $T = 100^\circ\text{C}$, а температура на холодному кінці $T = 20^\circ\text{C}$.

2. Обчисліть коефіцієнт теплопровідності через сталевий стрижень і коефіцієнт теплопровідності через алюмінієвий стрижень через невідому температуру T на з'єднанні:

$$P_{steel} = \frac{k_{steel} A_{steel} \Delta T_{steel}}{L_{steel}} = \frac{(80 \text{ Вт/(м} \cdot \text{°C)}) (7,85 \times 10^{-5} \text{ м}^2) (100^\circ\text{C} - T)}{0,25 \text{ м}} = (0,0251 \text{ Вт/(°C)}) (100^\circ\text{C} - T).$$

$$P_{Al} = \frac{k_{Al} A_{Al} \Delta T_{Al}}{L_{Al}} = \frac{(220 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot ^\circ\text{C}))(7,85 \times 10^{-5} \text{ м}^2)(T - 20^\circ\text{C})}{0,25 \text{ м}} = (0,0691 \text{ Вт}/(^\circ\text{C}))(T - 20^\circ\text{C}).$$

3. Встановіть обидва коефіцієнти рівними та розв'яжіть для невідомої температури:

$$(0,0691 \text{ Вт}/(^\circ\text{C}))(T - 20^\circ\text{C}) = (0,0251 \text{ Вт}/(^\circ\text{C}))(100^\circ\text{C} - T),$$

$$T = 41,3^\circ\text{C}.$$

4. Обчисліть коефіцієнт теплопровідності:

$$P_{steel} = (0,0251 \text{ Вт}/(^\circ\text{C}))(100^\circ\text{C} - 41,3^\circ\text{C}) = 1,47 \text{ Вт}.$$

5. За бажанням перевірте свою відповідь, розрахувавши інший коефіцієнт теплопровідності.

Розв'язок 2

1. Нагадаємо, що $R = \frac{L}{k}$. Тепер $P = \frac{A\Delta T}{R}$.

2. Ми це знаємо: $\Delta T_{steel} + \Delta T_{Al} = 100^\circ\text{C} - 20^\circ\text{C} = 80^\circ\text{C}$. Ми також знаємо, що $P_{steel} = P_{Al}$ й позначаємо цю швидкість теплового потоку через P . Об'єднаємо ці рівняння:

$$\frac{PR_{steel}}{A} + \frac{PR_{Al}}{A} = 80^\circ\text{C}.$$

Таким чином, ми можемо просто додати R -фактори. Тепер,

$$P = \frac{80^\circ\text{C}}{A(R_{steel} + R_{Al})}.$$

3. Знайдіть R_{steel} із відомих величин:

$$R_{steel} = 3,13 \times 10^{-3} \text{ м}^2 \cdot ^\circ\text{C}/\text{Вт}$$

і

$$R_{Al} = 1,14 \times 10^{-3} \text{ м}^2 \cdot ^\circ\text{C}/\text{Вт}$$

4. Підставте в це значення раніше визначене $P = 1,47 \text{ Вт}$.

5. Визначте ΔT для алюмінієвого стрижня (або для сталевго стержня) і знайдіть за його допомогою T на з'єднанні

$$\Delta T_{Al} = \frac{PR_{Al}}{A} = \frac{(1,47 \text{ Вт})(1,14 \times 10^{-3} \text{ м}^2 \cdot ^\circ\text{C}/\text{Вт})}{7,85 \times 10^{-5} \text{ м}} = 21,3^\circ\text{C}.$$

Отже, $T = 20^\circ\text{C} + 21,3^\circ\text{C} = 41,3^\circ\text{C}$ так, як у розв'язку 1.

6. Якщо потрібно, перевірте, визначивши ΔT для іншого стрижня.

Обговорення

На практиці додавання значень R є звичайним, наприклад, для розрахунку значення R ізолюваної стіни. У аналогічній ситуації в електроніці опір відповідає AR у цій задачі та є адитивним, навіть коли площі нерівні, як це зазвичай буває в електроніці. Наше рівняння для теплопровідності можна використовувати лише тоді, коли площі рівні; інакше у нас виникла б проблема тривимірного теплового потоку, що виходить за межі нашої сфери навчання.

ПЕРЕВІРТЕ СВОЄ РОЗУМІННЯ 1.7. Як змінюється швидкість теплопередачі шляхом провідності, коли всі просторові розміри подвоюються?

Провідність зумовлена безладним рухом атомів і молекул. Як такий, це неефективний механізм для перенесення тепла на макроскопічні відстані та короткий час. Наприклад, температура на Землі була б нестерпно низькою вночі та надзвичайно високою вдень, якби теплопередача в атмосфері відбувалася лише через теплопровідність. Крім того, автомобільні двигуни перегрівалися б, якби не було більш ефективного способу відвести надлишок тепла від поршнів. У наступному модулі розглядається важливий механізм теплопередачі в таких ситуаціях.

Конвекція

При конвекції теплова енергія переноситься великомасштабним потоком речовини. Його можна розділити на два види.

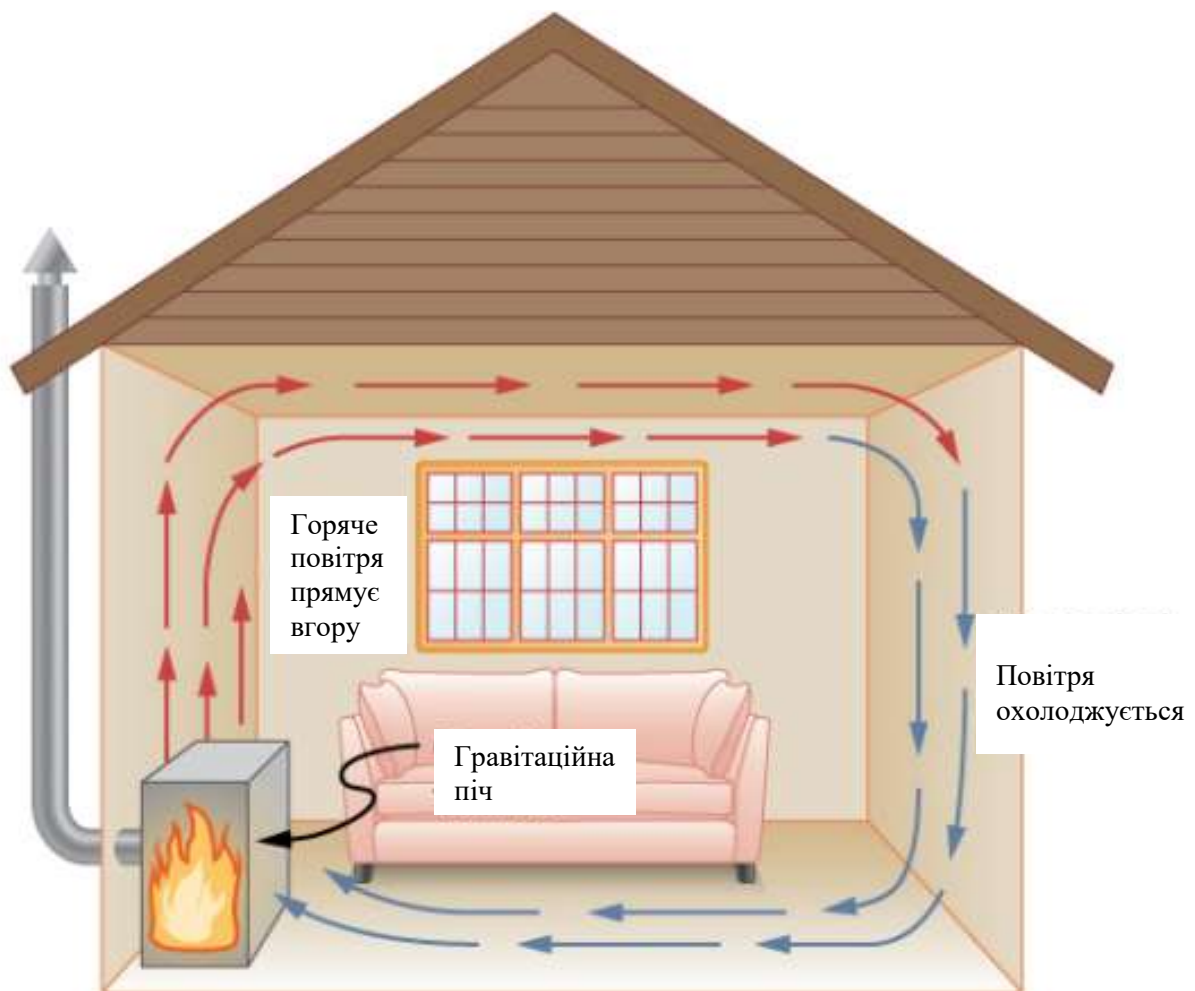


Рис. 1.24. Повітря, нагріте так званою гравітаційною піччю, розширюється і піднімається вгору, утворюючи конвективну петлю, яка передає енергію в інші частини кімнати. Коли повітря охолоджується на стелі та зовнішніх стінах, воно стискається, з часом стає щільнішим за кімнатне повітря та опускається на підлогу. Правильно спроектована система опалення з використанням природної конвекції, як ця, може досить ефективно обігріти будинок

Під час примусовій конвекції потік приводиться в рух вентиляторами, насосами тощо. Простим прикладом є вентилятор, який обдуває вас повітрям у жаркому середовищі та охолоджує вас, замінюючи повітря, нагріте вашим тілом, більш прохолодним. Більш складним прикладом є система охолодження типового автомобіля, у якій насос переміщує охолоджуючу рідину через радіатор і двигун для охолодження двигуна, а вентилятор нагнітає повітря для охолодження радіатора. При вільній або природній конвекції потік рухається виштовхуваними силами: гаряча рідина піднімається, а холодна рідина опускається, оскільки щільність зменшується зі збільшенням температури. Будинок на рис. 1.24 підтримується теплом завдяки природній конвекції, як і каstrуля з водою на плиті на рис. 1.25. Океанічні течії та масштабна атмосферна циркуляція, які є результатом плавучості теплового повітря та води, переносять гаряче повітря від тропіків до полюсів, а холодне — від полюсів до тропіків. (Обертання Землі взаємодіє з цими потоками, спричиняючи спостережуваний потік повітря на схід у помірних зонах.)



Рис. 1.25. Природна конвекція відіграє важливу роль у теплопередачі всередині цієї ємності з водою. Після проведення всередину тепло переноситься в інші частини горщика переважно шляхом конвекції. Більш гаряча вода розширюється, зменшується в щільності та піднімається, щоб передати тепло іншим частинам води, тоді як холодніша вода опускається на дно. Цей процес постійно повторюється

ІНТЕРАКТИВ

Природна конвекція, подібна до зображень на рис. 1.24 і 1.25, але впливаючи на гірські породи в мантії Землі, призводить до тектоніки плит (<https://openstax.org/l/21platetecton>), тобто рухів, які сформували поверхню Землі.

Конвекція зазвичай складніша, ніж провідність. Окрім зауваження, що швидкість конвекції часто приблизно пропорційна різниці температур, ми не будемо виконувати жодної кількісної роботи, порівнянної з формулою для провідності. Проте ми можемо якісно описати конвекцію та пов'язати швидкість конвекції з теплом і часом. Повітря є поганим провідником, тому конвекція домінує над теплопередачею повітрям. Таким чином, обсяг доступного простору для повітряного потоку визначає, швидко чи повільно повітря передає тепло. У просторі, заповненому повітрям з невеликою кількістю іншого матеріалу, який перешкоджає потоку, тепло передається незначно. Простір між внутрішньою та зовнішньою стінами типового американського будинку, наприклад, становить приблизно 9 см (3,5 дюйма) — цього достатньо для ефективної роботи конвекції. Додавання ізоляції стін запобігає потоку повітря, тому втрати (або приріст) тепла зменшуються. З іншого боку, відстань між двома склопакетами вікна з подвійним склопакетом становить приблизно 1 см, що значною мірою запобігає конвекції та враховує низьку провідність повітря, зменшуючи втрати тепла. Хутро, тканина та скловолокно також використовують переваги низької провідності повітря, затримуючи його в просторах, надто малих для підтримки конвекції (рис. 1.26).

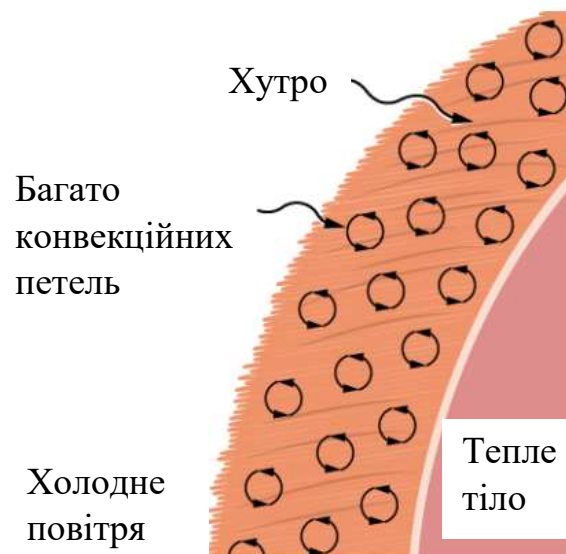


Рис. 1.26. Хутро наповнюється повітрям, розбиваючи його на безліч маленьких кишень. Конвекція тут дуже повільна, тому що петлі дуже малі. Низька провідність повітря робить хутро дуже хорошим легким ізолятором

Деякі цікаві явища відбуваються, коли конвекція супроводжується зміною фази. Ця комбінація дозволяє нам охолоджуватися шляхом потовиділення, навіть якщо температура навколишнього повітря перевищує температуру тіла. Тепло від шкіри потрібне для випаровування поту зі шкіри, але без потоку повітря повітря стає насиченим і випаровування припиняється. Повітряний потік, викликаний конвекцією, замінює насичене повітря сухим, і випаровування продовжується

ПРИКЛАД 1.12. Розрахунок потоку маси під час конвекції

У спокої середня людина виділяє тепло зі швидкістю приблизно 120 Вт. З якою швидкістю вода повинна випаровуватися з тіла, щоб позбутися всієї цієї енергії? (Для простоти ми припускаємо, що це випаровування відбувається, коли людина сидить у тіні, а температура навколишнього середовища така ж, як температура шкіри, що усуває передачу тепла іншими методами.)

Стратегія

Для цієї фазової зміни потрібна енергія ($Q = mL_V$). Таким чином, втрати енергії за одиницю часу дорівнюють:

$$\frac{Q}{t} = \frac{mL_V}{t} = 120 \text{ Вт} = 120 \text{ Дж/с.}$$

Розділивши обидві частини рівняння на L_V , ми знайдемо, що маса, яка випаровується за одиницю часу, дорівнює:

$$\frac{m}{t} = \frac{120 \text{ Дж/с}}{L_V}.$$

Розв'язок

Вставте значення прихованої теплоти з таблиці 1.4, $L_V = 2430 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}} = 2430 \frac{\text{Дж}}{\text{г}}$. Це дає значення:

$$\frac{m}{t} = \frac{120 \text{ Дж/с}}{2430 \text{ Дж/г}} = 0,0494 \text{ г/с} = 2,96 \text{ г/хв.}$$

Випаровування близько 3 г/хв здається розумним. Це буде приблизно 180 г на годину. Якщо повітря дуже сухе, піт може випаровуватися непомітно. Значна кількість випаровування також відбувається в легенях і дихальних шляхах.

Інший важливий приклад поєднання зміни фази та конвекції відбувається, коли вода випаровується з океанів. Тепло забирається з океану, коли вода випаровується. Якщо водяна пара конденсується в краплях рідини під час утворення хмар, можливо, далеко від океану, в атмосферу виділяється тепло. Таким чином, відбувається загальна передача тепла від океану до атмосфери. Цей процес є рушійною силою грози, великих купчастих хмар, які піднімаються в стратосферу на 20,0 км (рис. 1.27). Водяна пара, що переноситься конвекцією, конденсується, вивільняючи величезну кількість енергії. Ця енергія змушує повітря розширюватися та підніматися на більш холодну висоту. У цих областях відбувається більше конденсації, що, у свою чергу, піднімає хмару ще вище. Цей механізм є прикладом позитивного зворотного зв'язку, оскільки процес підсилюється і прискорюється. Іноді він викликає сильні шторми з блискавками та градом. Цей же механізм керує ураганами.



Рис. 1.27. Купчасті хмари утворюються водяною парою, яка піднімається вгору внаслідок конвекції. Підняття хмар відбувається за допомогою механізму позитивного зворотного зв'язку

ІНТЕРАКТИВ

Це сповільнене відео (<https://openstax.org/1/21convthuncurr>) показує конвекційні течії під час грози, включаючи рух «кочення», подібний до руху киплячої води

ПЕРЕВІРТЕ СВОЄ РОЗУМІННЯ 1.8. Поясніть, чому використання вентилятора влітку освіжає.

Випромінювання

Ви можете відчувати передачу тепла від Сонця. Простір між Землею та Сонцем здебільшого порожній, тому Сонце зігріває нас без будь-якої можливості передачі тепла шляхом конвекції чи провідності. Подібним чином ви іноді можете визначити, що піч гаряча, навіть не торкаючись її дверцят і не заглядаючи всередину — вона може просто зігріти вас, коли ви проходите повз. У цих прикладах передача тепла здійснюється випромінюванням (рис. 1.28).

Тобто гаряче тіло випромінює електромагнітні хвилі, які поглинаються шкірою. Для поширення електромагнітних хвиль не потрібне середовище. Електромагнітні хвилі різних довжин мають різні назви: радіохвилі, мікрохвилі, інфрачервоне випромінювання, видиме світло, ультрафіолетове випромінювання, рентгенівське та гамма-промені.

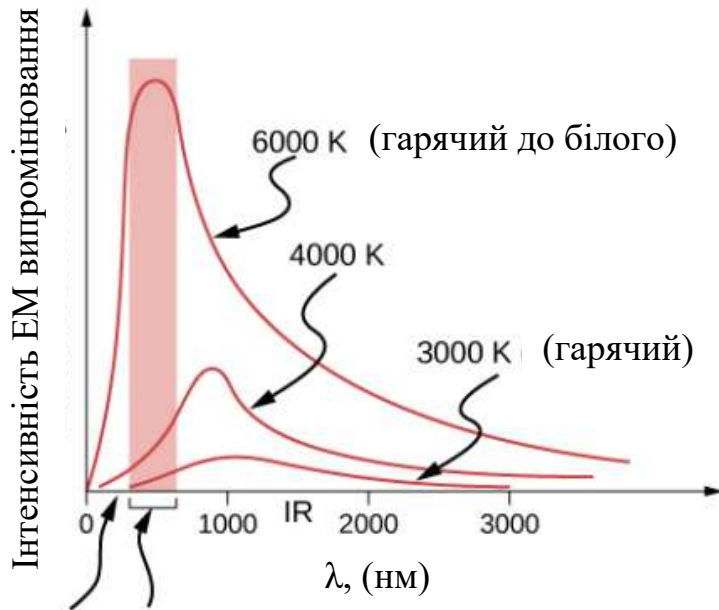


Рис. 1.28. Більша частина передачі тепла від цієї пожежі до спостерігачів відбувається через інфрачервоне випромінювання. Видиме світло, хоч і значне, передає відносно невелику теплову енергію. Конвекція передає енергію від спостерігачів, коли гаряче повітря піднімається, тоді як провідність тут незначно повільна. Шкіра дуже чутлива до інфрачервоного випромінювання, тому ви можете відчути наявність вогню, не дивлячись на нього прямо

Енергія електромагнітного випромінювання змінюється в широкому діапазоні залежно від довжини хвилі: більш коротка довжина хвилі (або вища частота) відповідає вищій енергії. Оскільки при вищих температурах випромінюється більше тепла, вищі температури створюють більшу інтенсивність на кожній довжині хвилі, але особливо на коротших. У видимому світлі довжина хвилі визначає колір — червоний має найдовшу довжину хвилі, а фіолетовий — найкоротшу, тому зміна температури супроводжується зміною кольору. Наприклад, електричний нагрівальний елемент на печі світиться від червоного до помаранчевого, тоді як високотемпературна сталь у доменній печі світиться від жовтого до білого. Інфрачервоне випромінювання є переважною формою випромінювання об'єктів, холодніших за електричні елементи та сталь. Випромінювана енергія як функція довжини хвилі залежить від її інтенсивності, яка представлена на рис. 1.29 висотою розподілу. (Електромагнітні хвилі пояснюють більше про електромагнітний спектр, а фотони та хвилі матерії обговорюють, чому зменшення довжини хвилі відповідає збільшенню енергії.)

Швидкість передачі тепла випромінюванням також залежить від кольору предмета. Найефективнішим є чорний, найменшим – білий. У ясний літній день чорний асфальт на парковці гарячіший, ніж прилеглий сірий тротуар, тому що чорний поглинає краще, ніж сірий (рис. 1.30).

Справедливо й зворотне: чорний випромінює краще, ніж сірий. Таким чином, ясної літньої ночі асфальт холодніший за сірий тротуар, тому що чорний випромінює енергію швидше, ніж сірий. Абсолютно чорний об'єкт був би ідеальним випромінювачем і ідеальним поглиначем, оскільки він захоплював би все випромінювання, яке на нього падає.



УФ Видимий діапазон
(фіолетово-червоний)



(b)

Рис. 1.29. (а) Графік спектра електромагнітних хвиль, випромінюваних ідеальним випромінювачем при трьох різних температурах. Інтенсивність або швидкість випромінювання різко зростає з температурою, і спектр зсувається вниз по довжині хвилі у бік видимої та ультрафіолетової частин спектру. Заштрихована частина позначає видиму частину спектру. Очевидно, що зміщення в бік ультрафіолету з температурою змушує видимий вигляд змінюватися від червоного до білого до синього в міру підвищення температури. (b) Зверніть увагу на зміни кольору, що відповідають змінам температури полум'я

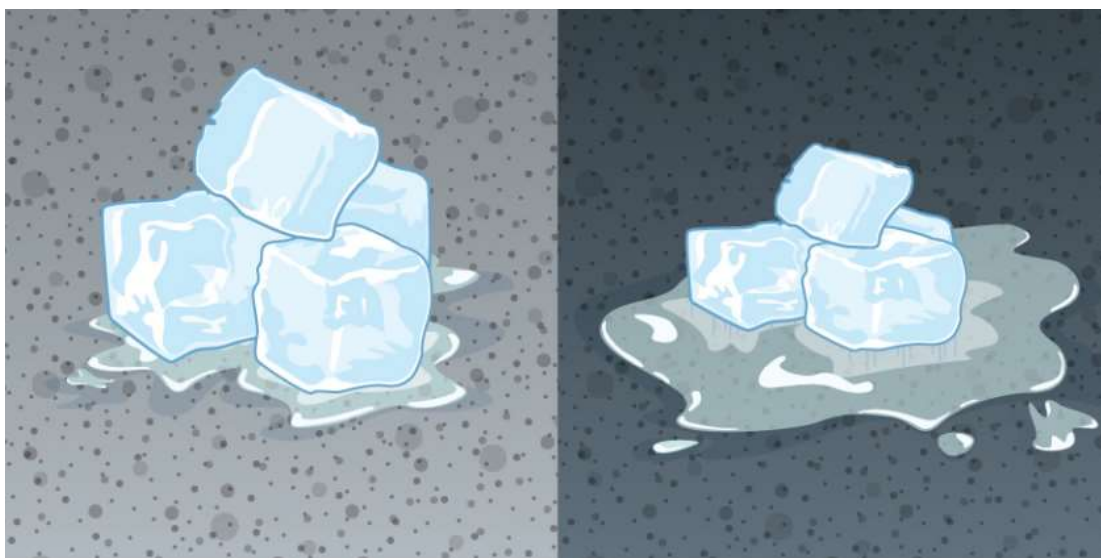


Рис. 1.30. Темніший тротуар гарячіший, ніж світлий (набагато більше льоду справа розтануло), хоча обидва були на сонячному світлі протягом однакового часу. Коефіцієнти теплопровідності тротуарів однакові

Навпаки, ідеально білий об'єкт або ідеальне дзеркало відобразить все випромінювання, а ідеально прозорий об'єкт пропускатиме його все (рис. 1.31). Такі об'єкти не випромінюють жодного випромінювання. Математично колір представляється коефіцієнтом випромінювання e . Випромінювач «чорного тіла» мав би $e = 1$, тоді як ідеальний відбивач або передавач мав би $e = 0$. Для реальних прикладів нитки розжарювання вольфрамової лампочки мають e приблизно 0,5, а сажа (матеріал, який використовується в принтерному тонері) має коефіцієнт випромінювання приблизно 0,95.

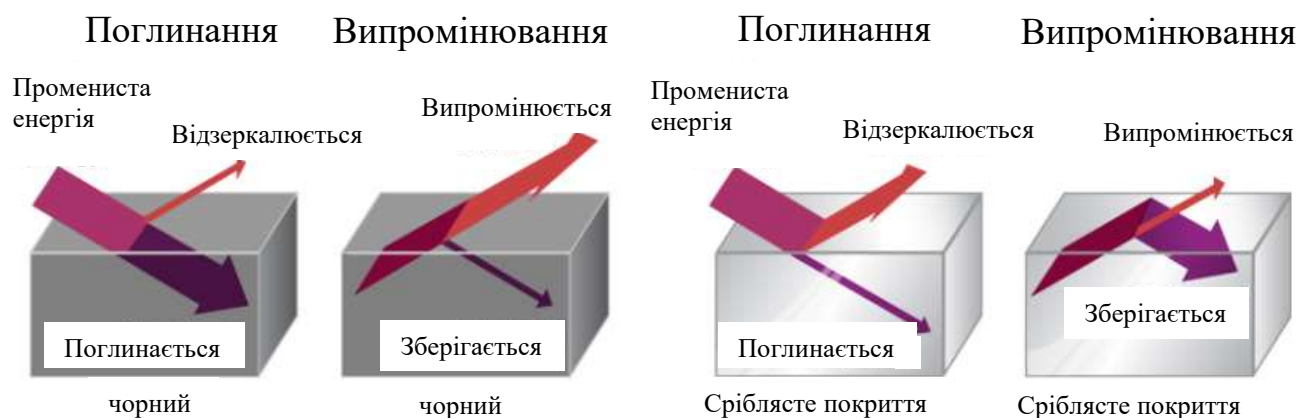


Рис. 1.31 Чорний предмет є хорошим поглиначем і хорошим випромінювачем, тоді як білий, прозорий або сріблястий предмет є поганим поглиначем і поганим випромінювачем

Щоб побачити це, розглянемо сріблястий і чорний предмети, які можуть обмінюватися теплом за допомогою випромінювання та перебувають у тепловій рівновазі. З досвіду ми знаємо, що вони залишатимуться в рівновазі (результат принципу, який буде детально обговорюватися у другому законі термодинаміки). Щоб температура чорного об'єкта залишалася постійною, він повинен випромінювати стільки випромінювання, скільки і поглинати, тому випромінювання має бути таким же хорошим, як і поглинання. Подібні міркування показують, що срібний предмет повинен випромінювати так само мало, як і поглинати. Таким чином, одна властивість, випромінювальна здатність, контролює як випромінювання, так і поглинання. Нарешті, випромінюване тепло пропорційне площі поверхні об'єкта, оскільки випромінює кожна частина поверхні. Якщо розколоти вугілля багаття, радіація помітно зростає через збільшення площі випромінюючої поверхні. Швидкість передачі тепла випромінюванням, що випромінюється, описується **законом випромінювання Стефана-Больцмана**:

$$P = \sigma A e T^4.$$

де $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \frac{\text{Дж}}{\text{с} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{К}^4}$ постійна Стефана-Больцмана, комбінація фундаментальних констант природи; A — площа поверхні предмета; і T - його температура в кельвінах.

Пропорційність четвертого ступеня абсолютної температури є надзвичайно сильною температурною залежністю. Це дозволяє виявляти навіть

невеликі коливання температури. Зображення, які називаються термографами, можна використовувати в медицині для виявлення областей аномально високої температури в тілі, що, можливо, вказує на захворювання. Подібні методи можна використовувати для виявлення витоків тепла в будинках (рис. 1.32), оптимізації продуктивності доменних печей, покращення рівня комфорту в робочому середовищі та навіть дистанційного визначення температурного профілю Землі.



Рис. 1.32. Термографія частини будівлі показує коливання температури, вказуючи, де передача тепла назовні найбільш інтенсивна. Вікна є основною зоною передачі тепла назовні будинку

Рівняння Стефана-Больцмана потребує лише невеликого уточнення, щоб мати справу з простим випадком поглинання об'єктом випромінювання від його оточення. Якщо припустити, що об'єкт із температурою T_1 оточує середовище з рівномірною температурою T_2 , **чиста швидкість передачі тепла випромінюванням дорівнює**

$$P_{net} = \sigma A e (T_2^4 - T_1^4), \quad (1.10)$$

де e — коефіцієнт випромінювання лише об'єкта. Іншими словами, не має значення, чи є навколишнє середовище білим, сірим або чорним: баланс випромінювання в об'єкт і від нього залежить від того, наскільки добре він випромінює та поглинає випромінювання. Коли величина $T_2 > T_1$, P_{net} додатна, тобто чиста теплопередача відбувається від гарячого до холодного. Перш ніж почати приклад, у нас є складність для обговорення: різні коефіцієнти випромінювання на різних довжинах хвиль. Якщо частка падаючого випромінювання, яке відбиває об'єкт, однакова на всіх видимих довжинах хвиль, об'єкт є сірим; якщо частка залежить від довжини хвилі, об'єкт має інший колір. Наприклад, червоний або червонуватий об'єкт відбиває червоне світло сильніше, ніж інші видимі довжини хвиль. Оскільки він менше поглинає червоний, він випромінює менше червоного в гарячому стані. Диференціальне відображення та поглинання довжин хвиль за межами видимого діапазону не впливає на те, що ми бачимо, але може мати фізично важливий вплив. Шкіра дуже добре поглинає

і випромінює інфрачервоне випромінювання, має коефіцієнт випромінювання 0,97 в інфрачервоному спектрі. Таким чином, незважаючи на очевидні варіації кольору шкіри, ми всі майже чорні в інфрачервоному діапазоні. Завдяки такому високому інфрачервоному випромінюванню ми так легко відчуваємо випромінювання на своїй шкірі. Це також є основою для ефективності прицілів нічного бачення, які використовуються правоохоронними органами та військовими для виявлення людей.

ПРИКЛАД 1.13. Розрахунок чистого теплообміну людини .

Яка швидкість теплообміну випромінюванням неодягненої людини, яка стоїть у темній кімнаті з температурою навколишнього середовища 22°C? Людина має нормальну температуру шкіри 33°C і площу поверхні 1,5 м². Коефіцієнт випромінювання шкіри становить 0,97 в інфрачервоному діапазоні, частині спектру, де відбувається випромінювання.

Стратегія

Ми можемо вирішити це за допомогою рівняння для швидкості радіаційної теплопередачі.

Розв'язання

Вставте значення температури $T_2 = 295 \text{ K}$ та $T_1 = 306 \text{ K}$ в рівняння (1.10):

$$\begin{aligned} \frac{Q}{t} &= \sigma A e (T_2^4 - T_1^4) = \\ &= (5,67 \times 10^{-8} \text{ Дж/с} \cdot \text{ м}^2 \cdot \text{ К}^4)(0,97)(1,5 \text{ м}^2)[(295 \text{ К})^4 - (306 \text{ К})^4] = \\ &= -99 \text{ Дж/с} = -99 \text{ Вт}. \end{aligned}$$

Це значення є значною швидкістю передачі тепла в навколишнє середовище (зверніть увагу на знак мінус), враховуючи, що людина в спокої може виробляти енергію зі швидкістю 125 Вт, а провідність і конвекція також передає енергію навколишньому середовищу. Дійсно, ми, ймовірно, очікуємо, що ця людина відчуватиме холод. Одяг значно зменшує передачу тепла в навколишнє середовище всіма механізмами, оскільки одяг уповільнює як провідність, так і конвекцію, і має нижчу випромінювальну здатність (особливо, якщо вона світла), ніж шкіра.

Середня температура Землі є предметом багатьох дискусій. Земля знаходиться в радіаційному контакті як із Сонцем, так і з темним космосом, тому ми не можемо використовувати рівняння для середовища з однорідною температурою. Земля отримує майже всю свою енергію від випромінювання Сонця і відбиває частину її назад у космічний простір. Навпаки, темний космос дуже холодний, близько 3 К, тому Земля випромінює енергію в темне небо. Швидкість передачі тепла від ґрунту та трав може бути настільки швидкою, що ясними літніми вечорами можуть виникнути заморозки навіть у теплих широтах. Середня температура Землі визначається її енергетичним балансом. У першому наближенні це температура, при якій Земля випромінює тепло в космос так само

швидко, як вона отримує енергію від Сонця. Важливим параметром при розрахунку температури Землі є її випромінювальна здатність (e). У середньому це близько 0,65, але розрахунок цього значення ускладнюється великими денними коливаннями хмарного покриття з високим відбиттям. Оскільки хмари мають нижчу випромінювальну здатність, ніж океани чи суша, вони випромінюють частину випромінювання назад на поверхню, значно зменшуючи передачу тепла в темний космос, так само як вони значно зменшують передачу тепла в атмосферу протягом дня. Існує негативний зворотний зв'язок (при якому зміна створює ефект, який протидіє цій зміні) між хмарами та теплопередачею; Вищі температури випаровують більше води, утворюючи більше хмар, які відбивають більше радіації назад у космос, знижуючи температуру.

Парниковий ефект, про який часто згадують, безпосередньо пов'язаний зі зміною випромінювальної здатності Землі з довжиною хвилі (рис. 1.33).

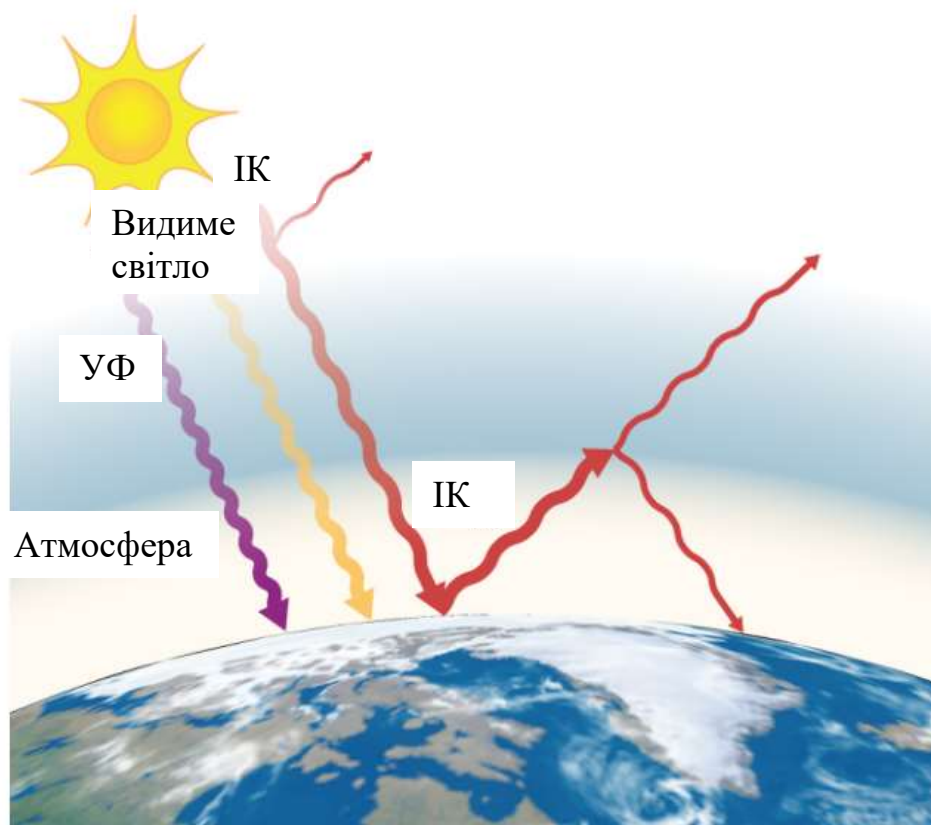


Рис. 1.33. Парниковий ефект — це назва підвищення температури Землі внаслідок поглинання радіації в атмосфері. Атмосфера прозора для вхідного видимого випромінювання та більшої частини інфрачервоного випромінювання Сонця. Земля поглинає цю енергію і перевипромінює її. Оскільки температура Землі набагато нижча, ніж температура Сонця, вона повторно випромінює енергію на набагато більших довжинах хвиль, в інфрачервоному діапазоні. Атмосфера поглинає більшу частину цього інфрачервоного випромінювання та випромінює приблизно половину енергії назад, утримуючи Землю теплішою, ніж вона була б за інших умов. Рівень захоплення залежить від концентрації слідів газів, таких як вуглекислий газ, і збільшення концентрації цих газів підвищує температуру поверхні Землі

Парниковий ефект — це природне явище, яке забезпечує температуру, придатну для життя на Землі, і робить Венеру непридатною для життя людини. Більшість інфрачервоного випромінювання, яке випромінює Земля, поглинається вуглекислим газом (CO_2) і водою (H_2O) в атмосфері, а потім повторно випромінюється у відкритий космос або назад на Землю. Повторне випромінювання на Землю підтримує температуру її поверхні приблизно 40°C вищою, ніж вона була б, якби не було атмосфери. (Скляні стіни та дах теплиці підвищують температуру всередині, блокуючи конвективні втрати тепла, а не радіаційні втрати.)

Парниковий ефект є центральним для обговорення глобального потепління внаслідок викидів вуглекислого газу та метану (та інших парникових газів) в атмосферу Землі промисловістю, транспортом і сільським господарством. Зміни глобального клімату можуть призвести до більш інтенсивних штормів, зміни кількості опадів (що вплине на сільське господарство), зменшення біорізноманіття тропічних лісів і підвищення рівня моря.

ІНТЕРАКТИВ

Ви можете досліджувати симуляцію парникового ефекту (<https://openstax.org/l/21simgreeneff>), яка передбачає, що атмосфера розсіює (перенаправляє) інфрачервоне випромінювання, а не поглинає його та повторно випромінює. Ви можете спочатку запустити моделювання без парникових газів в атмосфері, а потім подивитися, як додавання парникових газів впливає на інфрачервоне випромінювання від Землі та температуру Землі.

СТРАТЕГІЯ ВИРІШЕННЯ ПРОБЛЕМ

Вплив теплопередачі

1. Розгляньте ситуацію, щоб визначити, який тип теплопередачі має місце.
2. Визначте тип (типи) теплопередачі — провідність, конвекція чи випромінювання.
3. Визначте, що саме потрібно визначити в задачі (визначте невідомі).
Письмовий список корисний.
4. Складіть список того, що надано або який висновок можна зробити із сформульованої проблеми (визначте відомі).
5. Розв'яжіть відповідне рівняння величини, яка визначається (невідомого).
6. Для провідності скористайтеся рівнянням $P = \frac{kA\Delta T}{d}$. У таблиці 1.5 наведені показники теплопровідності. Для конвекції визначте кількість переміщеної речовини та використайте рівняння $Q = cm\Delta T$ разом із $Q = mL_f$ або $Q = mL_v$, якщо речовина змінює фазу. Для випромінювання рівняння $P_{net} = \sigma eA(T_2^4 - T_1^4)$ дає чисту швидкість теплопередачі.
7. Підставте відомі разом з одиницями у відповідне рівняння та отримайте числові розв'язки з одиницями.
8. Перевірте відповідь, чи вона обґрунтована. Це має сенс?

ПЕРЕВІРТЕ СВОЄ РОЗУМІННЯ 1.9. Наскільки більша швидкість теплового випромінювання, коли тіло перебуває при температурі 40°C, ніж коли воно перебуває при температурі 20°C?

Резюме

1.1 Температура та теплова рівновага

- Оперативно температура визначається як величина, виміряна термометром. Вона пропорційна середній кінетичній енергії атомів і молекул у системі.
- Теплова рівновага виникає, коли два тіла контактують одне з одним і можуть вільно обмінюватися енергією. Системи перебувають у стані теплової рівноваги, коли вони мають однакову температуру.
- Нульовий закон термодинаміки стверджує, що коли дві системи, А і В, перебувають у тепловій рівновазі одна з одною, а В перебуває в тепловій рівновазі з третьою системою С, тоді А також перебуває в тепловій рівновазі з С.

1.2 Термометри та температура. Шкали

- Три види термометрів — спиртовий, рідкокристалічний та інфрачервоного випромінювання (пірометр).
- Три основні температурні шкали Цельсія, Фаренгейта та Кельвіна. Температури можна конвертувати з однієї шкали в іншу за допомогою рівнянь перетворення температури.
- Три фази води (лід, рідка вода та водяна пара) можуть співіснувати при одному тиску та температурі, відомих як потрійна точка.

1.3 Теплове розширення

- Теплове розширення — це збільшення розміру (довжини, площі чи об'єму) тіла внаслідок зміни температури, зазвичай підвищення. Термічне скорочення — це зменшення розміру внаслідок зміни температури, зазвичай зниження температури.
- Теплового напруження виникає, коли обмежено теплове розширення або звуження.

1.4 Теплопередача, питома теплоємність і калориметрія

- Тепло і робота є двома різними методами передачі енергії.
- Передача тепла об'єкту, коли його температура змінюється, часто добре апроксимується $Q = cm\Delta T$ де m — маса об'єкта, а c — питома теплоємність речовини.

1.5 Фазові зміни

- Більшість речовин мають три різні фази (за звичайних умов на Землі), і вони залежать від температури та тиску.
- Дві фази співіснують (тобто вони перебувають у тепловій рівновазі) при певних тисках і температурах.

- Фазові зміни відбуваються при фіксованих температурах для даної речовини при заданому тиску, і ці температури називаються точками кипіння, замерзання (або плавлення) і сублімації.

1.6 Механізми теплообміну

- Тепло передається трьома різними методами: провідністю, конвекцією та випромінюванням.
- Теплопровідність — це передача тепла між двома об'єктами, які безпосередньо контактують один з одним.
- Швидкість тепловіддачі P (енергія в одиницю часу) пропорційна різниці температур $T_h - T_c$, площі контакту A і обернено пропорційна відстані d між об'єктами.
- Конвекція — це передача тепла шляхом макроскопічного переміщення маси. Конвекція може бути природною або вимушеною, і зазвичай тепла енергія передається швидше, ніж провідність. Конвекція, яка відбувається разом із зміною фази, може переносити енергію з холодних регіонів у теплі.
- Радіація – це передача тепла через випромінювання або поглинання електромагнітних хвиль.
- Швидкість радіаційного теплообміну пропорційна коефіцієнту випромінювання e . Для абсолютно чорного тіла $e = 1$, тоді як абсолютно біле, прозоре або відбиваюче тіло має $e = 0$, а реальні об'єкти мають значення e від 1 до 0.
- Швидкість теплопередачі залежить від площі поверхні та четвертого степеня абсолютної температури: $P = \sigma A e T^4$, де $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \frac{\text{Дж}}{\text{с} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{К}^4}$ – постійна Стефана-Больцмана, а e – коефіцієнт випромінювання тіла. Чиста швидкість тепловіддачі від об'єкта випромінюванням дорівнює

$$\frac{Q_{net}}{t} = \sigma e A (T_2^4 - T_1^4),$$

де T_1 – температура об'єкта, оточеного середовищем з однорідною температурою T_2 , а e – коефіцієнт випромінювання об'єкта.



Рис. 2.1. Під час виверження вулкана в атмосферу викидаються тонни газу та пилу. Більшу частину газу становить водяна пара, але поширені деякі інші гази, включаючи парникові гази, такі як вуглекислий газ, і кислотні забруднюючі речовини, такі як діоксид сірки. Однак викиди вулканічного газу не такі вже й погані: багато геологів вважають, що на ранніх стадіях формування Землі вулканічні викиди сформували ранню атмосферу

ВСТУП

Гази буквально всюди навколо нас — повітря, яким ми дихаємо, є сумішшю газів. Інші гази включають ті, які роблять хліб і тістечка м'якими, ті, які роблять напої шипучими, і ті, які горять, щоб нагріти багато будинків. Двигуни та холодильники залежать від поведінки газів, як ми побачимо в наступних розділах. Як ми обговорювали в попередньому розділі, вивчення тепла і температури є частиною галузі фізики, відомої як термодинаміка, в якій ми вимагаємо, щоб система була макроскопічною, тобто складалася з величезної кількості (наприклад, 10^{23}) молекул. Почнемо з розгляду деяких макроскопічних властивостей газів: об'єму, тиску та температури. Проста модель гіпотетичного «ідеального газу» дуже точно описує ці властивості газу за багатьох умов. Ми переходимо від моделі ідеального газу до більш широко застосовного наближення, яке називається моделлю Ван-дер-Ваальса. Щоб краще зрозуміти гази, ми також повинні розглядати їх у мікроскопічному масштабі молекул. У газах молекули слабо взаємодіють, тому мікроскопічна поведінка газів відносно проста, і вони служать хорошим вступом до систем багатьох молекул. Молекулярна модель газів називається кінетичною теорією газів і є одним із класичних прикладів молекулярної моделі, яка пояснює повсякденну поведінку.

2.1 Молекулярна модель ідеального газу

Цілі навчання

Після вивчення цього розділу ви зможете:

- Застосовувати закон ідеального газу до ситуацій, пов'язаних із тиском, об'ємом, температурою та кількістю молекул газу
- Користуватися одиницею вимірювання молей по відношенню до кількості молекул, а також молекулярних і макроскопічних мас
- Пояснити закон ідеального газу в термінах молей, а не кількості молекул
- Застосовувати закон газу Ван-дер-Ваальса до ситуацій, коли закон ідеального газу є неадекватним

У цьому розділі ми досліджуємо термічну поведінку газів. Слово «газ» походить від фламандського слова, що означає «хаос», яке вперше використав для парів хімік XVII століття Дж. Б. ван Гельмонт. Цей термін був більш доречним, ніж він уявляв, оскільки гази складаються з молекул, які безладно рухаються та стикаються одна з одною. Ця випадковість робить зв'язок між мікроскопічними та макроскопічними областями простішим для газів, ніж для рідин або твердих речовин. Чим гази відрізняються від твердих тіл і рідин? За звичайних умов, як-от у повітрі навколо нас, різниця полягає в тому, що молекули газів розташовані набагато далі одна від одної, ніж молекули твердих тіл і рідин. Оскільки типові відстані між молекулами великі порівняно з розміром молекули, як показано на рис. 2.2, сили між ними вважаються незначними, за

винятком випадків, коли вони контактують одна з одною під час зіткнень. Крім того, при температурах, значно вищих за температуру кипіння, рух молекул відбувається швидко, і гази швидко розширюються, щоб зайняти весь доступний об'єм. Навпаки, у рідинах і твердих тілах молекули розташовані ближче одна до одної, і поведінка молекул у рідинах і твердих тілах сильно обмежена взаємодією молекул одна з одною. Макроскопічні властивості таких речовин сильно залежать від сил між молекулами, і оскільки багато молекул взаємодіють, результуючі «проблеми багатьох тіл» можуть бути надзвичайно складними (див. Фізика конденсованого середовища).

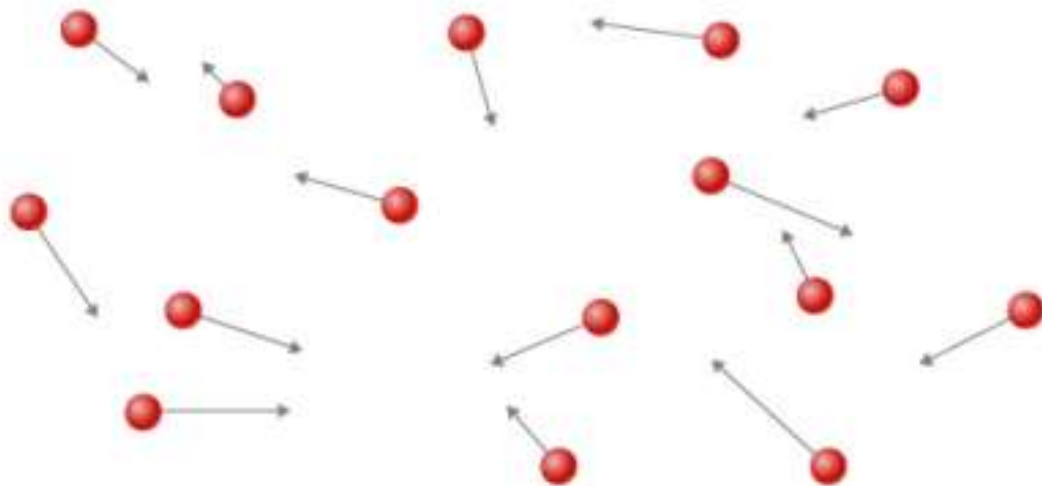


Рис. 2. 2. Атоми та молекули в газі, як правило, розташовані на великій відстані. Оскільки сили між ними досить слабкі на цих відстанях, властивості газу більше залежать від кількості атомів в одиниці об'єму та температури, ніж від типу атома.

Газові закони

У попередньому розділі ми бачили один наслідок великої міжмолекулярної відстані в газах: гази легко стискаються. Таблиця 1.2 показує, що гази мають більший коефіцієнт об'ємного розширення, ніж тверді тіла або рідини. Ці великі коефіцієнти означають, що гази дуже швидко розширюються та стискаються зі змінами температури. Ми також бачили (у розділі про теплове розширення), що більшість газів розширюються з однаковою швидкістю або мають однаковий коефіцієнт об'ємного розширення, β . У зв'язку з цим виникає запитання: чому всі гази діють майже однаково, коли всі різноманітні рідини та тверді речовини мають дуже різні швидкості розширення? Щоб дізнатися, як тиск, температура та об'єм газу співвідносяться один з одним, подумайте, що відбувається, коли ви закачуєте повітря в спущену автомобільну шину. Об'єм шини спочатку збільшується прямо пропорційно кількості повітря, що вприскується, без особливого підвищення тиску в шині. Коли шина розширюється майже до повного розміру, стінки шини обмежують її об'ємне розширення. Якщо ми продовжуємо накачувати повітря в шину, тиск зростає. Коли автомобіль рухається і шини згинаються, їх температура підвищується, а отже, тиск зростає ще більше (рис. 2.3).

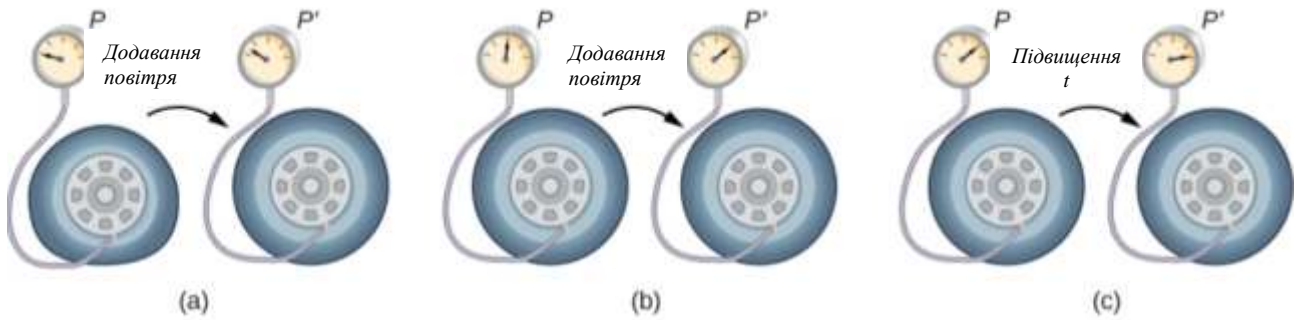


Рис. 2.3 (а) Коли повітря накачується в спущену шину, його об'єм спочатку збільшується без значного підвищення тиску. (б) Коли шина наповнюється до певної точки, стінки шини протистоять подальшому розширенню, і тиск збільшується з більшою кількістю повітря. (с) Коли шина накачана, її тиск зростає разом із температурою

На рис. 2.4 наведено дані експериментів Роберта Бойля (1627–1691), які ілюструють те, що зараз називається **законом Бойля**: *при постійній температурі та числу молекул абсолютний тиск газу та його об'єм обернено пропорційні*. (Згадайте з механіки рідини, що абсолютний тиск є справжнім тиском, а манометричний тиск — це абсолютний тиск мінус тиск навколишнього середовища, як правило, атмосферний тиск.) Графік на рис. 2.4 відображає цю залежність як обернену пропорційність об'єму до тиску. Дані взято з книги Бойля «Захист доктрини, що стосується пружності та ваги повітря...», (<http://bvpb.mcu.es/en/consulta/registro.cmd?id=406806>)

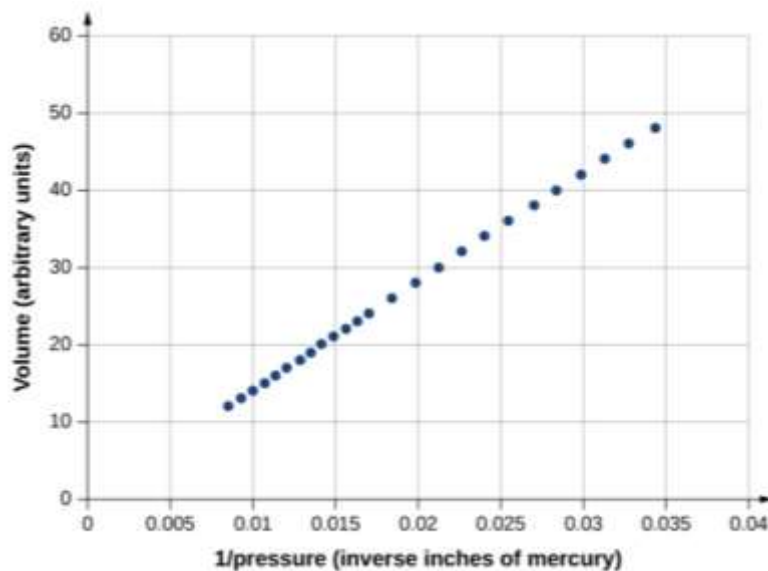


Рис. 2.4 Роберт Бойль і його помічник виявили, що об'єм V і тиск p обернено пропорційні. Тут їхні дані представлені як V проти $1/p$; лінійність графіка показує обернену пропорційність. Число, показане як об'єм, насправді є висотою в дюймах повітря в циліндричній скляній трубці. Фактичний об'єм був висотою, помноженою на площу поперечного перерізу труби, яку Бойл не опублікував

На рис. 2.5 показано експериментальні дані, які ілюструють те, що називається законом Шарля, на честь Жака Шарля (1746–1823). **Закон Шарля** стверджує, що *за постійного тиску та кількості молекул об'єм газу пропорційний його абсолютній температурі*.

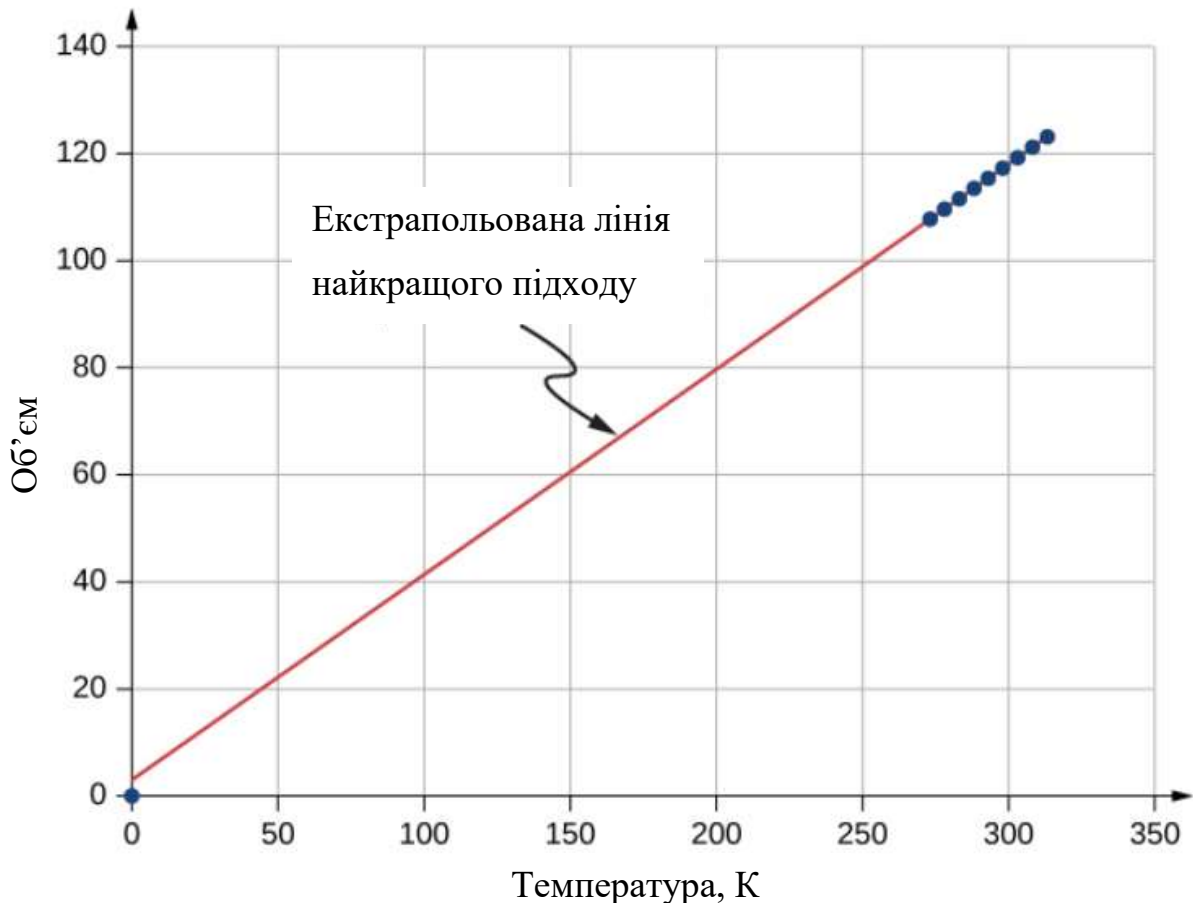


Рис. 2.5. Експериментальні дані показують, що за постійного тиску об'єм приблизно пропорційний температурі. Лінія проходить приблизно через початок координат (<http://chemed.chem.purdue.edu/genchem/history/charles.html>)

Подібним є **закон Амонтона або Гей-Люссака**, який стверджує, що *за постійного об'єму та кількості молекул тиск пропорційний температурі*. Цей закон є основою газового термометра постійного об'єму, який обговорювався в попередньому розділі. (Історія цих законів і відповідна заслуга для них є більш складною, ніж можна обговорити тут.)

Експериментально відомо, що для газів із низькою густиною (такою, що їхні молекули займають незначну частку загального об'єму) і при температурах значно вище точки кипіння, ці пропорційності є хорошим наближенням. Не дивно, що якщо інші величини залишаються постійними, або тиск, або об'єм пропорційні кількості молекул. Більш дивно, коли пропорційності об'єднані в одне рівняння, константа пропорційності не залежить від складу газу. Отримане рівняння для всіх газів застосовується в межах низької густини та високої температури; це те ж саме для кисню, що і для гелію або гексафториду урану.

Газ на цій межі називається ідеальним газом; він підпорядковується закону ідеального газу, який також називають **рівнянням стану ідеального газу**.

Закон ідеального газу Закон ідеального газу стверджує, що

$$pV = Nk_B T, \quad (2.1)$$

де p — абсолютний тиск газу, V — об'єм, який він займає, N — кількість молекул у газі, а T — його абсолютна температура.

Стала k_B називається **сталою Больцмана** на честь австрійського фізика Людвіга Больцмана (1844–1906) і має значення:

$$k_B = 1,38 \times 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}.$$

Закон ідеального газу описує поведінку будь-якого реального газу, коли його густина досить мала або температура досить висока. Це охоплює багато практичних ситуацій. У наступному розділі ми побачимо, чому це не залежить від типу газу.

У багатьох ситуаціях закон ідеального газу застосовується до зразка газу з постійним числом молекул; наприклад, газ може бути в герметичному контейнері. Якщо N є постійним, то розв'язання для N показує, що pV/T є постійним. Ми можемо записати цей факт у зручній формі:

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}, \quad (2.2)$$

де індекси 1 і 2 відносяться до будь-яких двох станів газу в різний час. Знову ж таки, температура має бути виражена в кельвінах, а тиск має бути абсолютним тиском, який є сумою манометричного та атмосферного тиску.

ПРИКЛАД 2.1. Розрахунок змін тиску внаслідок змін температури.

Припустимо, що шина вашого велосипеда повністю накачана, з абсолютним тиском 7×10^5 Па (манометричний тиск трохи менше) при температурі 18°C . Яким є тиск після того, як її температура піднялася в жаркий день до 35°C ? Припустимо, що немає помітних витоків або змін об'єму.

Стратегія розв'язку

Тиск у шині змінюється лише через зміни температури. Ми знаємо початковий тиск $p_0 = 7 \times 10^5$ Па, початкову температуру $T_0 = 18^\circ\text{C}$ та кінцеву температуру $T_f = 35^\circ\text{C}$. Ми повинні знайти кінцевий тиск p_f . Оскільки кількість молекул постійна, ми можемо використати рівняння

$$\frac{p_f V_f}{T_f} = \frac{p_0 V_0}{T_0}.$$

Оскільки об'єм постійний, $V_f = V_0$ маємо

$$\frac{p_f}{T_f} = \frac{p_0}{T_0}$$

Отже, ми можемо помножити цей вираз на T_f , щоб визначити,

$$p_f = p_0 \frac{T_f}{T_0},$$

де температура має бути в кельвінах.

Розв'язок

1. Переведіть температури з градусів Цельсія в градуси Кельвіна

$$T_0 = (18 + 273) \text{ K} = 291 \text{ K},$$

$$T_f = (35 + 273) \text{ K} = 308 \text{ K}.$$

2. Підставте відомі значення в рівняння.

$$p_f = p_0 \frac{T_f}{T_0} = 7 \times 10^5 \text{ Па} \left(\frac{308 \text{ K}}{291 \text{ K}} \right) = 7,41 \times 10^5 \text{ Па}.$$

Обговорення

Кінцева температура приблизно на 6% вища за вихідну температуру, тому кінцевий тиск також приблизно вищий на 6%. Зверніть увагу, що в законі ідеального газу повинні використовуватися абсолютний тиск (див. Механіка рідини) і абсолютна температура (див. Температура і тепло).

ПРИКЛАД 2.2. Обчислення кількості молекул у кубічному метрі газу.

Скільки молекул міститься в типовому об'єкті, наприклад газі в шині чи воді в склянці? Цей розрахунок може дати нам уявлення про те, наскільки велике N зазвичай. Давайте розрахуємо кількість молекул у повітрі, яке типова здорова молода людина вдихає за один вдих, об'ємом 500 мл, за *стандартної температури та тиску* (н.у. – нормальні умови), що визначається як 0°C при атмосферному тиску $p = 1,01 \times 10^5 \text{ Па}$. (Наш молодий дорослий, мабуть, на вулиці взимку.)

Стратегія розв'язку

Оскільки тиск, об'єм і температура всі визначені, ми можемо використати закон ідеального газу, $pV = Nk_B T$ щоб знайти N .

Розв'язок

1. Визначте відомі.

$$T = 0^\circ\text{C} = 273 \text{ K}, p = 1,01 \times 10^5 \text{ Па},$$

$$V = 500 \text{ мл} = 5 \times 10^{-4} \text{ м}^3, k_B = 1,38 \times 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}.$$

2. Підставте відомі значення в рівняння та розв'яжіть для N :

$$N = \frac{pV}{k_B T} = \frac{(1,01 \times 10^5 \text{ Па})(5 \times 10^{-4} \text{ м}^3)}{\left(1,38 \times 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}\right)(273 \text{ K})} = 1,34 \times 10^{22} \text{ молекул}$$

Значення N величезне навіть у малих об'ємах. Наприклад, 1 см^3 газу при н.у. містить $2,68 \times 10^{19}$ молекули. Ще раз зауважте, що наш результат для N однаковий для всіх типів газів, включаючи суміші. Паскалі дорівнюють $\frac{\text{Н}}{\text{м}^2}$, отже, $\text{Па} \times \text{м}^3 = \text{Н} \cdot \text{м} = \text{Дж}$ наш результат для N є безрозмірним, чистим числом, яке можна отримати шляхом підрахунку (в принципі), а не вимірювання. Оскільки це кількість молекул, ми ставимо слово «молекул» після числа, маючи на увазі, що це засіб спілкування, а не одиниця.

Молі та число Авогадро.

Часто зручніше вимірювати кількість речовини одиницею, більш людською, ніж молекули. Одиницю СІ для цієї мети розробив італійський вчений Амедео Авогадро (1776–1856). (Він працював на основі гіпотези, що однакові об'єми газу за однакового тиску та температури містять однакову кількість молекул, незалежно від типу газу. Як згадувалося вище, ця гіпотеза була підтверджена, коли застосовано наближення ідеального газу.) 1 моль — це кількість речовини, що містить $6.02214076 \times 10^{23}$ (**число Авогадро**) структурних елементів. Структурними елементами можуть бути атоми, молекули, іони, електрони або інші частинки чи певні групи частинок (рис. 2.6.).

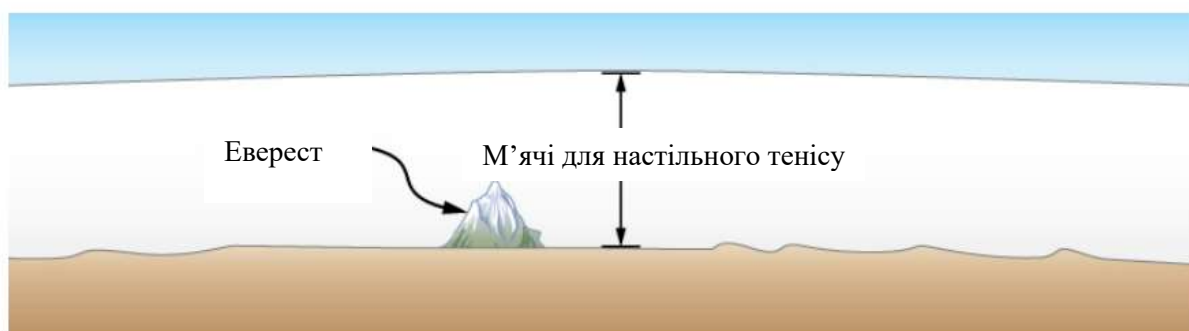


Рис. 2.6. На макроскопічному рівні число Авогадро м'ячів для настільного тенісу покрила б Землю шаром приблизно 40 км

Це значення було підібрано таким чином, щоб маса отриманого числа частинок (молекул або атомів, що залежить від природи частинок речовини) у грамах була рівна середній масі частинки у а. о. м. Так, 1 моль води має масу 18,015 г, а маса молекули води H_2O рівна 18,015 а. о. м. Це визначення було прийнято в листопаді 2018 року (старі визначення виходило з кількості атомів у 12 грамах ізотопу вуглецю-12 ($^{12}_6\text{C}$)).

Позначення «моль» увів у 1893-му Вільгельм Оствальд, як похідне від слова «молекула». Як базову одиницю СІ моль затвердила 1971 року 14-а Генеральна конференція мір і ваг.

Кількість молекул в одному молі (число Авогадро) в подальшому приймаємо рівним:

$$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

Тепер ми можемо писати: $N = N_A n$, де n означає кількість молей речовини. Число Авогадро пов'язує масу речовини в грамах з кількістю протонів і нейтронів в атомі або молекулі (12 для атома вуглецю-12), які приблизно визначають його масу. Цілком природно визначити одиницю маси так, щоб маса атома приблизно дорівнювала числу нейтронів і протонів. Такою одиницею, прийнятою для використання в СІ, є уніфікована атомна одиниця маси (u), яка також називається **дальтон**.

Зокрема, атом вуглецю-12 має масу точно 12 u , так що його молярна маса M у грамах на моль чисельно дорівнює масі одного атома вуглецю-12 в u . Ця рівність справедлива для будь-якої речовини. Іншими словами, це не лише

перетворення кількості молекул у молі, але й перетворення u у грами: $6,02 \times 10^{23} u = 1 \text{ г}$.

Тепер, позначаючи m_s масу зразка речовини, ми маємо $m_s = nM$. Позначаючи m масу молекули, ми маємо $M = N_A m$.

ПЕРЕВІРТЕ СВОЄ РОЗУМІННЯ 2.1. Рекомендована добова доза вітаміну B_3 або ніацину $C_6H_5O_2$ становить 14 мг. Знайдіть кількість молекул ніацину в цій дозі.

ПЕРЕВІРТЕ СВОЄ РОЗУМІННЯ 2.2. Густина повітря в класі ($p = 10^5 \text{ Па}$, $T = 20^\circ\text{C}$) становить $1,28 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$. При якому тиску густина повітря буде $0,6 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$, якщо температура підтримується сталою?

Формулювання закону ідеального газу з використанням молей.

Дуже поширений вираз закону ідеального газу використовує кількість молей у зразку n , а не кількість молекул N . Ми починаємо із закону ідеального газу

$$pV = Nk_B T,$$

множимо та ділимо праву частину рівняння на число Авогадро N_A . Це дає нам рівняння:

$$pV = \frac{N}{N_A} N_A k_B T.$$

Зауважте, що $n = \frac{N}{N_A}$ — це кількість молей. Ми визначаємо **універсальну газову постійну** як $R = N_A k_B$ і отримуємо закон ідеального газу в молях.

Закон ідеального газу (у молях)

За кількістю молей n закон ідеального газу записується як

$$pV = nRT. \quad (2.3)$$

В одиницях СІ,

$$R = N_A k_B = (6,02 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}) \left(1,38 \times 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}} \right) = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}},$$

в інших одиницях

$$R = 1,99 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{К}} = 0,0821 \frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Ви можете використовувати будь-яке значення R , яке є найбільш зручним для конкретної проблеми.

ПРИКЛАД 2.3. Густина повітря при н.у. і в повітряній кулі.

Обчисліть густину сухого повітря (а) за нормальних умов і (б) в повітряній кулі за температури 120°C . Сухе повітря становить приблизно 78% N_2 , 21% O_2 і 1% Ar .

Стратегія та розв'язок

Нас просять знайти густину, або масу кубічного метра. Ми можемо почати із знаходження молярної маси. Якщо у нас є сто молекул, з яких 78 — азот, 21 — кисень і 1 — аргон, середня молекулярна маса дорівнює:

$$\frac{78m_{N_2} + 21m_{O_2} + m_{Ar}}{100},$$

або маса кожного компонента, помножена на його відсоток. Те саме стосується молярної маси, яка, отже, дорівнює:

$$M = 0,78M_{N_2} + 0,21M_{O_2} + 0,01M_{Ar} = 29 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

Тепер ми можемо знайти кількість молей на кубічний метр. Ми використовуємо закон ідеального газу в молях $pV = nRT$, де $p = 10^5 \text{ Па}$, $T = 273 \text{ К}$, $V = 1 \text{ м}^3$ і $R = 8,31 \text{ Дж / (моль К)}$. Найзручнішим вибором для R у цьому випадку є $R = 8,31 \text{ Дж / (моль К)}$ тому, що відомі величини виражені в одиницях СІ:

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{(1,01 \times 10^5 \text{ Па})(1 \text{ м}^3)}{(8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}})(273 \text{ К})} = 44,1 \text{ моль}.$$

Тоді маса m_s цього повітря дорівнює

$$m_s = nM = (44,1 \text{ моль}) \left(29,0 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \right) = 1290 \text{ г} = 1,28 \text{ кг}.$$

Нарешті, густина повітря при STP дорівнює

$$\rho = \frac{m_s}{V} = \frac{1,28 \text{ кг}}{1 \text{ м}^3} = 1,28 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}.$$

Тиск повітря всередині повітряної кулі все ще становить 1 атм, тому що дно повітряної кулі відкрито в атмосферу. Розрахунок такий самий, за винятком того, що ми використовуємо температуру 120°C , яка становить 393 К. Ми можемо повторити обчислення в (а) або просто помітити, що густина пропорційна кількості молей, яка обернено пропорційна температурі. Тоді використовуючи нижні індекси 1 для повітря при н.у. і 2 для гарячого повітря, ми маємо значення:

$$\rho_2 = \frac{T_1}{T_2} \cdot \rho_1 = \frac{273 \text{ К}}{393 \text{ К}} \cdot \left(1,28 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \right) = 0,889 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}.$$

Використовуючи закон Архімеда, ми можемо знайти, що чиста сила повітря 2200 м^3 при 120°C дорівнює

$$F_b - F_g = \rho_{\text{атм}} Vg - \rho_{\text{гор. повітря}} Vg = 8,49 \times 10^3 \text{ Н},$$

це достатня сила, щоб підняти у повітря приблизно 867 кг. Масова густина і молярна густина повітря при н.у, знайдені вище, є корисними числами. За молярною густиною ми можемо легко визначити інше корисне число: *об'єм моля будь-якого ідеального газу при н.у становить 22,4 л.*

ПЕРЕВІРТЕ СВОЄ РОЗУМІННЯ 2.3. Рідини та тверді тіла мають густину приблизно в 1000 разів більшу, ніж гази. Це означає, що відстані між молекулами газів приблизно в 10 разів більші за розміри їхніх молекул.

Закон ідеального газу тісно пов'язаний з енергією: одиницями з обох сторін рівняння є джоулі. Права частина рівняння закону ідеального газу дорівнює $Nk_B T$. Цей термін приблизно дорівнює повній кінетичній енергії

поступального руху (що стосується газів, це означає енергію переміщення молекули, а не коливання її атомів чи обертання) N молекул при абсолютній температурі T , як ми формально побачимо в наступному розділі. Ліва частина рівняння закону ідеального газу дорівнює pV . Як згадувалося в прикладі про кількість молекул в ідеальному газі, тиск, помножений на об'єм, має одиниці енергії. Енергію газу можна змінити, коли газ виконує роботу, збільшуючись в об'ємі, про що ми досліджували в попередньому розділі, і кількість роботи пов'язана з тиском. Це процес, який відбувається в бензинових або парових двигунах і турбінах, як ми побачимо в наступному розділі.

СТРАТЕГІЯ ВИРІШЕННЯ ПРОБЛЕМ

Закон ідеального газу

Крок 1. Дослідіть ситуацію, щоб визначити, що йдеться про ідеальний газ. Більшість газів є майже ідеальними, якщо вони не близькі до точки кипіння або під тиском, що значно перевищує атмосферний.

Крок 2. Складіть список величин, які наведено або які можна вивести з задачі, як зазначено (визначте відомі величини).

Крок 3. Визначте, що саме потрібно визначити в задачі (визначте невідомі величини). Письмовий список корисний.

Крок 4. Визначте, чи відома кількість молекул або кількість молей, чи їх запитують, щоб вирішити, чи використовувати закон ідеального газу $pV = Nk_B T$, де N – кількість молекул, або $pV = nRT$ де n – кількість молей.

Крок 5. Перетворіть відомі значення в правильні одиниці СІ (К для температури, Па для тиску, m^3 для об'єму, молекули для N і молі для n). Якщо одиниці відомих значень узгоджуються з одним із значень R , відмінних від СІ, ви можете залишити їх у цих одиницях. Обов'язково використовуйте абсолютну температуру та абсолютний тиск.

Крок 6. Розв'яжіть закон ідеального газу для величини, яка визначається (невідома величина). Можливо, вам знадобиться взяти співвідношення кінцевих станів до початкових, щоб усунути невідомі величини, які залишаються фіксованими.

Крок 7. Підставте відомі величини разом із одиницями у відповідне рівняння та отримайте числові розв'язки з одиницями.

Крок 8. Перевірте відповідь, щоб переконатися, що вона розумна: чи має це сенс?

Рівняння стану Ван-дер-Ваальса

Ми неодноразово зазначали, що закон ідеального газу є наближеним. Як це можна покращити? Рівняння стану Ван-дер-Ваальса (назване на честь голландського фізика Йоганнеса ван дер Ваальса, 1837–1923) покращує його завдяки врахуванню двох факторів. По-перше, сили тяжіння між молекулами, які є сильнішими при вищій густині та знижують тиск, враховуються шляхом додавання до тиску члена, що дорівнює квадрату молярної густини, помноженого на додатний коефіцієнт a . По-друге, об'єм молекул представлено

позитивною константою b , яку можна розглядати як об'єм моля молекул. Це віднімається від загального об'єму, щоб отримати об'єм, що залишився, у якому можуть рухатися молекули. Константи a і b визначаються експериментально для кожного газу. Отримане рівняння є

$$\left[p + a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right] (V - nb) = nRT. \quad (2.4)$$

У межах низької густини (мале n) члени a і b незначні, і ми маємо закон ідеального газу, як і має бути для низької густини. З іншого боку, якщо $V - nb$ мало, що означає, що молекули знаходяться дуже близько одна до одної, тиск має бути вищим, щоб отримати такий самий nRT , як ми очікували б у ситуації сильно стисненого газу. Однак збільшення тиску є меншим, ніж можна було б припустити, оскільки при високій густині $\left(\frac{n}{V} \right)^2$ є значним. Оскільки він позитивний, він призводить до нижчого тиску, щоб отримати той самий nRT . Рівняння стану Ван-дер-Ваальса добре працює для більшості газів у різноманітних умовах. Як ми побачимо в наступному модулі, він навіть передбачає перехід газ-рідина.

Діаграми pV

Ми можемо вивчити аспекти поведінки речовини, побудувавши **діаграму pV** , яка є графіком залежності тиску від об'єму. Коли речовина поводить себе як ідеальний газ, закон ідеального газу $pV = nRT$ описує зв'язок між його тиском і об'ємом. На pV -діаграмі прийнято зображати ізотерму, яка є кривою, що показує p як функцію V із фіксованою кількістю молекул і температурою. Тоді, наприклад, для ідеального газу $pV = \text{const}$. Об'єм газу зменшується зі збільшенням тиску. Отриманий графік є гіперболою. Однак, якщо ми використаємо рівняння стану Ван-дер-Ваальса, ізотерми стають більш цікавими, як показано на рис. 2.7. При високих температурах криві є приблизно гіперболами, що представляють приблизно ідеальну поведінку при різних фіксованих температурах. При нижчих температурах криві все менше схожі на гіперболи, тобто газ поводить себе не ідеально. Існує **критична температура T_c** , при якій крива має точку з нульовим нахилом. Нижче цієї температури криві не спадають монотонно; натомість у кожного з них є «горб», що означає, що для певного діапазону об'єму збільшення об'єму збільшує тиск. Така поведінка була б абсолютно нефізичною. Натомість криві розуміються як опис фазового переходу рідина-газ. Коливальну частину кривої замінює горизонтальна лінія, яка показує, що коли об'єм збільшується при постійній температурі, тиск залишається постійним. Така поведінка відповідає **кипінню та конденсації**; коли речовина знаходиться при температурі кипіння для певного тиску, вона може збільшуватися в об'ємі, коли частина рідини перетворюється на газ, або зменшуватися, коли частина газу перетворюється на рідину, без будь-яких змін температури чи тиску.

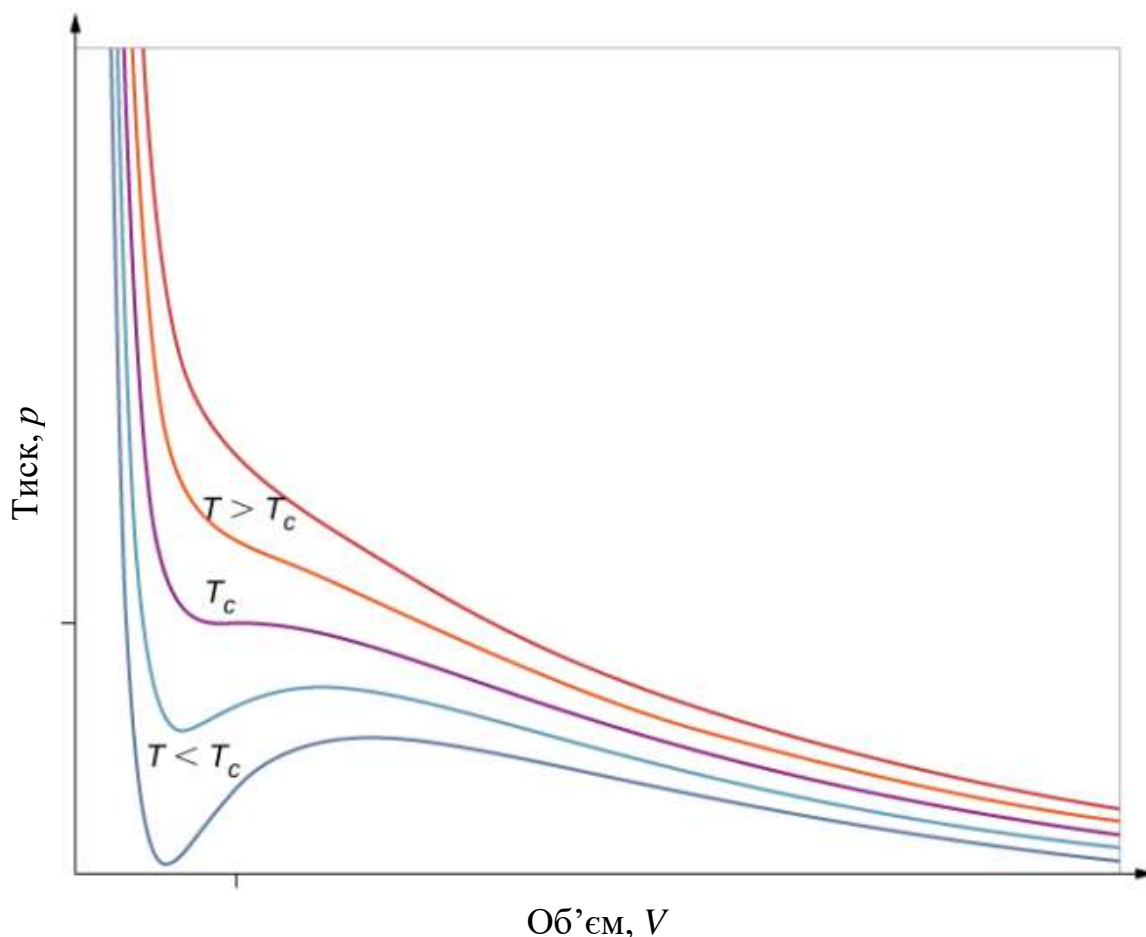


Рис. 2.7. pV -діаграма для газу Ван-дер-Ваальса при різних температурах. Червоні криві розраховуються при температурах вище критичної температури, а сині криві — при температурах нижче. Сині криві мають коливання, в яких об'єм (V) збільшується зі збільшенням тиску (P), що є неможливою ситуацією, тому їх потрібно виправити, як показано на рис. 2.8.

На рис. 2.8 показано подібні ізотерми, які є більш реалістичними, ніж ті, що базуються на рівнянні Ван-дер-Ваальса. Круті частини кривих ліворуч від перехідної області показують рідку фазу, яка є майже нестисливою — незначне зменшення об'єму вимагає значного підвищення тиску. Плоскі частини показують перехід рідина-газ; сині області, які вони визначають, представляють комбінації тиску та об'єму, де можуть співіснувати рідина та газ.

Наведені вище ізотерми не проходять через перехід рідина-газ. Тому рідина не може існувати вище цієї температури T_c , яка є критичною температурою (описано в розділі про температуру та тепло). При достатньо низькому тиску вище цієї температури газ має густину рідини, але не конденсується; газ називають **надкритичним**. При більш високому тиску він твердий. Вуглекислий газ, наприклад, не має рідкої фази при температурі вище 31°C . **Критичний тиск** - це максимальний тиск, при якому може існувати рідина. Точка на діаграмі pV при критичному тиску та температурі є **критичною точкою** (про яку ви дізналися в розділі про температуру та тепло). Таблиця 2.1 містить типові критичні температури та тиски.

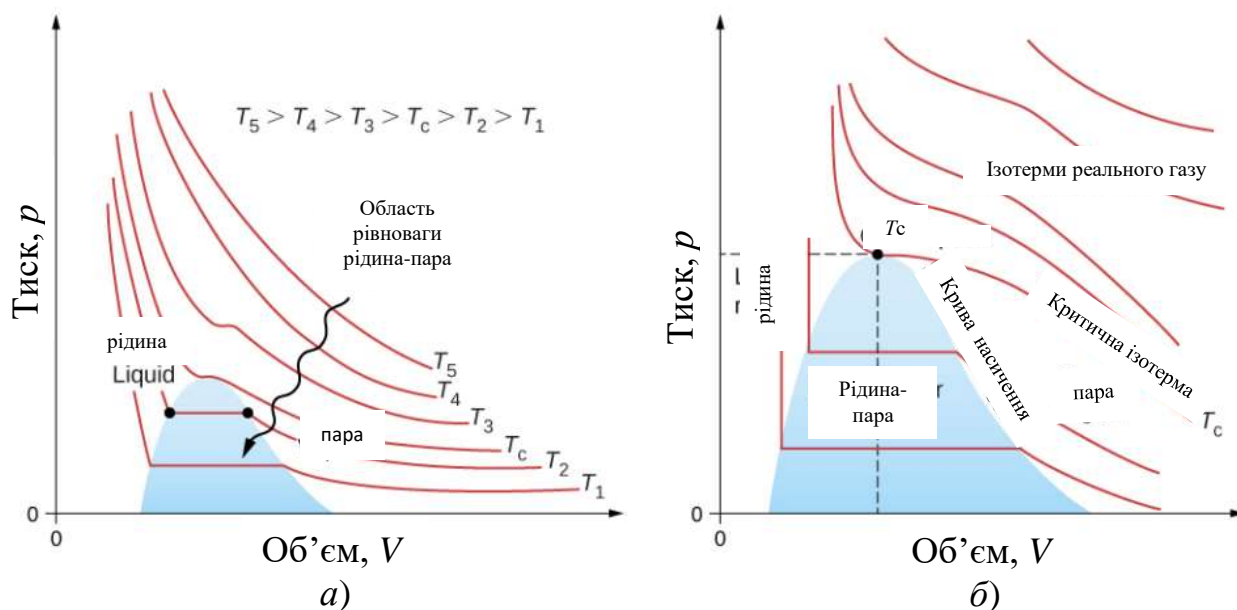


Рис. 2.8 діаграми pV . (а) Кожна крива (ізогерма) представляє співвідношення між p і V при фіксованій температурі; верхні криві знаходяться при більш високих температурах. Нижні криві не є гіперболами, оскільки газ більше не є ідеальним газом. (б) Розширена частина діаграми pV для низьких температур, де фаза може змінюватися з газу на рідину. Термін «пара» відноситься до газової фази, коли вона існує при температурі нижче температури кипіння

Таблиця 2.1

Критичні температури та тиск для різних речовин

	К	°C	Па	атм
Вода	647.4	374.3	22.12×10^6	219.0
Діоксид сірки	430.7	157.6	7.88×10^6	78.0
Аміак	405.5	132.4	11.28×10^6	111.7
Вуглекислий газ	304.2	31.1	7.39×10^6	73.2
Кисень	154.8	-118.4	5.08×10^6	50.3
Азот	126.2	-146.9	3.39×10^6	33.6
Водень	33.3	-239.9	1.30×10^6	12.9
Гелій	5.3	-267.9	0.229×10^6	2.27

2.2 Тиск, температура та середньоквадратична швидкість

Навчальні цілі

Після вивчення цього розділу ви зможете:

- Пояснити зв'язок між мікроскопічними та макроскопічними величинами в газі
- Розв'язати задачі, що стосуються сумішей газів
- Розв'язати задачі, пов'язані з відстанню та часом між зіткненнями молекул газу.

Ми дослідили тиск і температуру на основі їх макроскопічних визначень. Тиск – це сила, поділена на площу, на яку діє сила, а температура вимірюється термометром. Ми можемо краще зрозуміти тиск і температуру за допомогою **кінетичної теорії газів**, теорії, яка пов'язує макроскопічні властивості газів з рухом молекул, з яких вони складаються. Спочатку ми робимо два припущення щодо молекул в ідеальному газі.

1. Існує дуже велика кількість N молекул, усі ідентичні і кожна з яких має масу m .

2. Молекули підкоряються законам Ньютона і перебувають у безперервному русі, який є випадковим та ізотропним, тобто однаковим у всіх напрямках.

Щоб вивести закон ідеального газу та зв'язок між мікроскопічними величинами, такими як енергія типової молекули, та макроскопічними величинами, такими як температура, ми аналізуємо зразок ідеального газу в твердому контейнері, щодо якого ми робимо ще два припущення:

3. Молекули набагато менші за середню відстань між ними, тому їхній загальний об'єм набагато менший, ніж об'єм їх контейнера (який має об'єм V). Іншими словами, ми вважаємо константу Ван-дер-Ваальса b , об'єм моля молекул газу, незначною порівняно з об'ємом моля газу в контейнері.

4. Молекули здійснюють ідеально пружні зіткнення зі стінками ємності та одна з одною. Інші сили, що діють на них, включаючи силу тяжіння та притягання, представлені постійною Ван-дер-Ваальса a , незначні (як це необхідно для припущення про ізотропію).

Зіткнення між молекулами не фігурують у виведенні закону ідеального газу. Вони також не порушують виведення, оскільки зіткнення між молекулами, що рухаються з випадковими швидкостями, дають нові випадкові швидкості. Крім того, якщо швидкості молекул газу в контейнері спочатку не є випадковими та ізотропними, молекулярні зіткнення роблять їх випадковими та ізотропними.

Ми робимо додаткові припущення, які спрощують обчислення, але не впливають на результат. Спочатку ми дозволимо контейнеру бути прямокутною коробкою. По-друге, ми починаємо з розгляду одноатомних газів, молекули яких складаються з окремих атомів, таких як гелій. Тоді ми можемо припустити, що атоми не мають енергії, крім своєї поступальної кінетичної енергії; наприклад, вони не мають ні обертальної, ні коливальної енергії. (Пізніше ми обговоримо справедливості цього припущення для реальних одноатомних газів і обійдемося без нього, розглядаючи двоатомні та багатоатомні гази.)

На рис. 2.9 показано зіткнення молекули газу зі стінкою контейнера, таким чином, що вона чинить силу на стіну (за третім законом Ньютона). Ці зіткнення є джерелом тиску в газі. Зі збільшенням кількості молекул зростає кількість зіткнень, а отже, і тиск. Подібним чином, якщо середня швидкість молекул вища, тиск газу вищий.

У зразку газу в контейнері випадковість молекулярного руху викликає коливання кількості зіткнень молекул з будь-якою частиною стінки за певний час. Однак через те, що величезна кількість молекул стикається зі стінкою за короткий час, кількість зіткнень у масштабах часу та простору, які ми вимірюємо, коливається лише на крихітку, як правило, неспостережну частку від середнього. Ми можемо порівняти цю ситуацію з казино, де результати ставок є випадковими, а прибутки казино коливаються щохвилини та щогодини. Однак протягом тривалого періоду часу, як-от рік, доходи казино дуже близькі до середніх значень, очікуваних на основі коефіцієнтів. Балон газу містить набагато більше молекул, ніж казино має гравців за рік, і молекули роблять надзвичайно багато зіткнень за секунду, ніж казино має ставки. Розрахунок середньої сили, з якою молекули діють на стінки коробки, приводить нас до закону ідеального газу та до зв'язку між температурою та кінетичною енергією молекул.

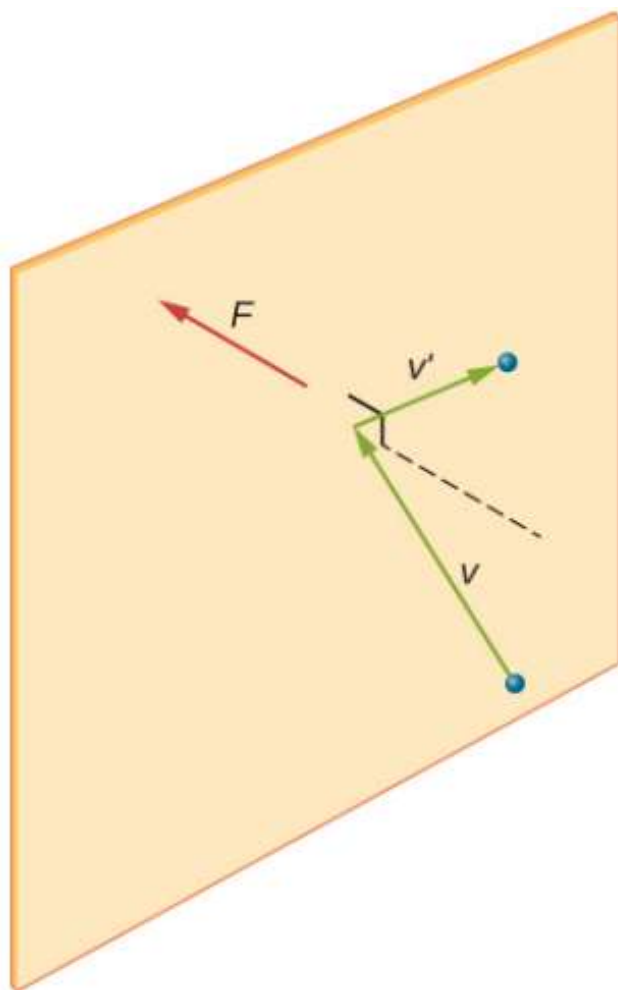


Рис. 2.9. Коли молекула стикається з твердою стінкою, перпендикулярна до стінки компонента її імпульсу змінюється на протилежну. Таким чином на стіну діє сила, створюючи тиск

(Насправді ми візьмемо два середні значення: одне за часом, щоб отримати середню силу, яку прикладає одна молекула з заданою швидкістю, а потім ще одне середнє для молекул з різними швидкостями.) Цей підхід був розроблений Даніелем Бернуллі (1700–1782), який найбільш відомий у фізиці своїми роботами з течії рідини (гідродинаміка). Примітно, що Бернуллі виконав цю роботу до того, як Дальтон затвердив погляд на матерію як на атомну.

На рис. 2.10 показана ємність, наповнена газом, і розгорнутий вид пружного зіткнення молекули газу зі стінкою ємності, розбитого на складові. Ми припустили, що молекула мала порівняно з відстанню молекул у газі, і що її взаємодією з іншими молекулами можна знехтувати. За цих умов експериментально справедливий закон ідеального газу. Оскільки ми також припустили, що стінка жорстка, а частинки — точки, зіткнення є пружним (через збереження енергії — кінетичній енергії частинки нікуди діватися). Тому кінетична енергія молекули залишається постійною, а отже, її швидкість і величина імпульсу також залишаються постійними. Це припущення не завжди справедливе, але результати в решті цього модуля також отримані в моделях, які дозволяють молекулам обмінюватися енергією та імпульсом зі стінкою.

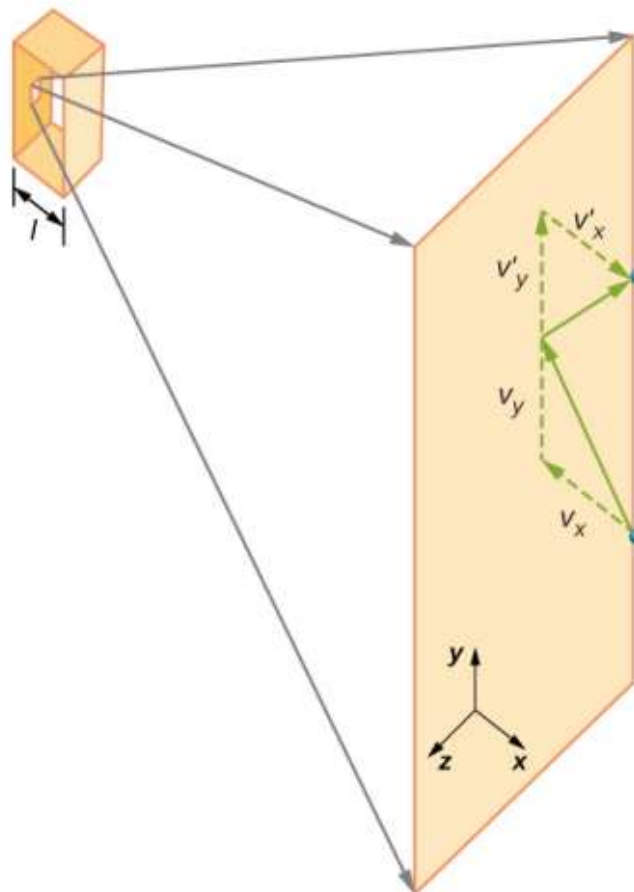


Рис. 2.10. Газ у коробці чинить зовнішній тиск на її стінки. Молекула, яка стикається з твердою стінкою, змінює свою швидкість і імпульс у напрямку x . Цей напрямок перпендикулярний до стіни. Компоненти його імпульсу швидкості в напрямках y та z не змінюються, а це означає, що сила, паралельна стіні, відсутня

Якщо швидкість молекули змінюється в напрямку x , її імпульс змінюється з $-mv_x$ на $+mv_x$. Таким чином, зміна її імпульсу дорівнює $\Delta mv = +mv_x - (-mv_x) = 2mv_x$. Відповідно до теореми про імпульс-імпульс, наведеної в розділі про лінійний імпульс і зіткнення, сила, що діє на i -ту молекулу, де i позначає молекули від 1 до N , визначається як

$$F_i = \frac{\Delta p_i}{\Delta t} = \frac{2mv_{ix}}{\Delta t}.$$

(тільки в цьому рівнянні p позначає імпульс, а не тиск). Між стінкою та молекулою немає сили, за винятком того моменту, коли молекула торкається стінки.

Протягом короткого часу зіткнення сила між молекулою та стінкою є відносно великою, але це не та сила, яку ми шукаємо. Ми шукаємо середню силу, тому ми приймаємо середній час між зіткненнями даної молекули з цією стінкою Δt , який є часом, за який ми очікуємо знайти одне зіткнення. Нехай l представляє довжину ящика в напрямку x . Тоді це час, який знадобиться молекулі, щоб пройти через ящик і назад, відстань $2l$, зі швидкістю v_x . Таким чином $\Delta t = \frac{2l}{v_x}$, і вираз для сили стає рівним:

$$F_i = \frac{2mv_{ix}}{2l/v_{ix}} = \frac{mv_{ix}^2}{l}.$$

Ця сила виникає від однієї молекули. Щоб знайти загальну силу, що діє на стінку, F , нам потрібно додати внески всіх N молекул:

$$F = \sum_{i=1}^N F_i = \sum_{i=1}^N \frac{mv_{ix}^2}{l} = \frac{m}{l} \sum_{i=1}^N v_{ix}^2.$$

тепер ми використовуємо визначення середнього значення, яке ми позначаємо рискою, щоб знайти силу:

$$F = N \frac{m}{l} \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{ix}^2 \right) = N \frac{m \overline{v_x^2}}{l}.$$

Нам потрібна сила через швидкість v , а не x -компоненту швидкості. Зауважте, що загальна швидкість у квадраті є сумою квадратів її компонентів, так що

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}$$

В припущенні про ізотропію три середні в правій частині рівні, тому

$$\overline{v^2} = 3\overline{v_x^2}.$$

Підставляючи це у вираз для F , ви отримаєте

$$F = N \frac{m \overline{v^2}}{3l}.$$

Тиск F/A , тому ми отримуємо

$$p = \frac{F}{A} = N \frac{m \overline{v^2}}{3Al} = N \frac{m \overline{v^2}}{3V}.$$

де $Al = V$. Це дає важливий результат:

$$pV = \frac{1}{3} N m \overline{v^2}. \quad (2.5)$$

Поєднавши це рівняння з $pV = Nk_B T$ отримаємо

$$\frac{1}{3} N m \overline{v^2} = N k T.$$

Ми можемо отримати середню кінетичну енергію молекули, $\frac{1}{2} m \overline{v^2}$, з лівої частини рівняння, поділивши на N і помноживши на $3/2$.

Середня кінетична енергія на молекулу

Середня кінетична енергія молекули прямо пропорційна її абсолютній температурі:

$$\bar{K} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} k_B T. \quad (2.6)$$

Рівняння $\bar{K} = \frac{3}{2} k_B T$ — це середня кінетична енергія на молекулу. Зокрема, зауважте, що ніщо в цьому рівнянні не залежить від молекулярної маси (або будь-якої іншої властивості) газу, тиску чи чогось іншого, крім температури. Якщо зразки газу гелію та ксенону з дуже різними молекулярними масами мають однакову температуру, молекули мають однакову середню кінетичну енергію.

Внутрішня енергія термодинамічної системи — це сума механічних енергій усіх молекул, що входять до її складу. Тепер ми можемо скласти рівняння внутрішньої енергії одноатомного ідеального газу. У такому газі єдиною енергією молекул є їхня поступальна кінетична енергія. Тому, позначаючи внутрішню енергію як E_{int} ми просто маємо $\bar{E}_{int} = N \bar{K}$ або

$$E_{int} = \frac{3}{2} N k_B T. \quad (2.7)$$

Часто ми хотіли б використовувати це рівняння в молях:

$$E_{int} = \frac{3}{2} n R T.$$

Ми можемо розв'язати $\bar{K} = \frac{3}{2} k_B T = \frac{1}{2} m \overline{v^2}$ для типової швидкості молекули в ідеальному газі в термінах температури, щоб визначити те, що відомо як корінь - середньоквадратична (скс) швидкість молекули.

Середньоквадратична швидкість молекули

Середньоквадратична ($v_{кв}$) швидкість молекули або квадратний корінь із середнього квадрата швидкості $\overline{v^2}$ дорівнює:

$$v_{кв} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}. \quad (2.8)$$

Середньоквадратична швидкість не є середньою чи найбільш ймовірною швидкістю молекул, як ми побачимо в розділі «Розподіл швидкостей молекул», але вона забезпечує легко обчислену оцінку швидкості молекул, пов'язану з їхньою кінетичною енергією. Знову ми можемо записати це рівняння через газову постійну R і молярну масу M у кг/моль:

$$v_{кв} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}. \quad (2.9)$$

Ми відволікаємося на мить, щоб відповісти на запитання, яке могло виникнути у вас: коли ми застосовуємо модель до атомів замість теоретичних

точкових частинок, чи змінює кінетична енергія обертання наші результати? Щоб відповісти на це питання, ми повинні звернутися до квантової механіки. У квантовій механіці кінетична енергія обертання не може приймати будь-якого значення; воно обмежене дискретним набором значень, а найменше значення обернено пропорційно інерції обертання. Інерція обертання атома невелика, оскільки майже вся його маса знаходиться в ядрі, радіус якого зазвичай менше 10^{-14} м. Таким чином, мінімальна обертова енергія атома набагато більша $\frac{1}{2}k_B T$, ніж для будь-якої досяжної температури, і доступної енергії недостатньо, щоб змусити атом обертатися. Ми повернемося до цього моменту при обговоренні двоатомних і багатоатомних газів у наступному розділі.

ПРИКЛАД 2.4. Обчислення кінетичної енергії та швидкості молекули газу

- (а) Яка середня кінетична енергія молекули газу при 20°C (кімнатній температурі)?
 (б) Знайдіть середньоквадратичну швидкість молекули азоту N_2 при цій температурі.

Стратегія

(а) Відомим у рівнянні для середньої кінетичної енергії є температура:

$$\bar{K} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT.$$

перш ніж підставляти значення в це рівняння, ми повинні перетворити задану температуру в кельвіни: $T = (20 + 273) \text{ K}$ ми можемо знайти середньоквадратичну швидкість молекули азоту за допомогою рівняння:

$$v_{\text{КВ}} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}.$$

але спочатку потрібно знайти масу молекули азоту. Отримавши молярну масу азоту з періодичної системи, знаходимо

$$m = \frac{M}{N_A} = \frac{2(14,0067) \times 10^{-3} \text{ кг/моль}}{6,02 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}} = 4,65 \times 10^{-26} \text{ кг}.$$

Розв'язання.

а. Однієї температури достатньо, щоб знайти середню поступальну кінетичну енергію. Підстановка температури в рівняння поступальної кінетичної енергії дає:

$$\bar{K} = \frac{3}{2} kT = \frac{3 \left(1,38 \times 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}} \right) (293 \text{ K})}{2} = 6,07 \times 10^{-21} \text{ Дж}.$$

б. Підставляючи масу та значення k в рівняння $v_{\text{КВ}}$ отримаємо:

$$v_{\text{КВ}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3 \left(1,38 \times 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}} \right) (293 \text{ K})}{4,65 \times 10^{-26} \text{ кг}}} = 511 \frac{\text{м}}{\text{с}}.$$

Обговорення

Зауважте, що середня кінетична енергія молекули не залежить від типу молекули. Середня поступальна кінетична енергія залежить тільки від абсолютної температури. Кінетична енергія дуже мала порівняно з макроскопічною енергією, тому ми не відчуваємо, коли молекула повітря стикається з нашою шкірою. З іншого боку, це набагато більше, ніж типова різниця в гравітаційній потенційній енергії, коли молекула рухається, скажімо, від верху до низу кімнати, тому наше нехтування гравітацією виправдане в типових ситуаціях реального світу. Середньоквадратична швидкість молекули азоту напрочуд велика. Ці великі молекулярні швидкості не дають макроскопічного руху повітря, оскільки молекули рухаються в усіх напрямках з однаковою ймовірністю. Середня довжина вільного пробігу (відстань, яку долає молекула в середньому між зіткненнями, обговорюється трохи пізніше в цьому розділі) молекул у повітрі дуже мала, тому молекули рухаються швидко, але не забираються дуже далеко за секунду. Високі значення середньоквадратичної швидкості відображається на швидкості звуку, яка становить приблизно 340 м/с за кімнатної температури. Чим вище середньоквадратична швидкість молекул повітря, тим швидше звукові коливання можуть передаватися в повітрі. Швидкість звуку зростає з підвищенням температури і більша в газах з малими молекулярними масами, наприклад у гелії (див. рис. 2.11).

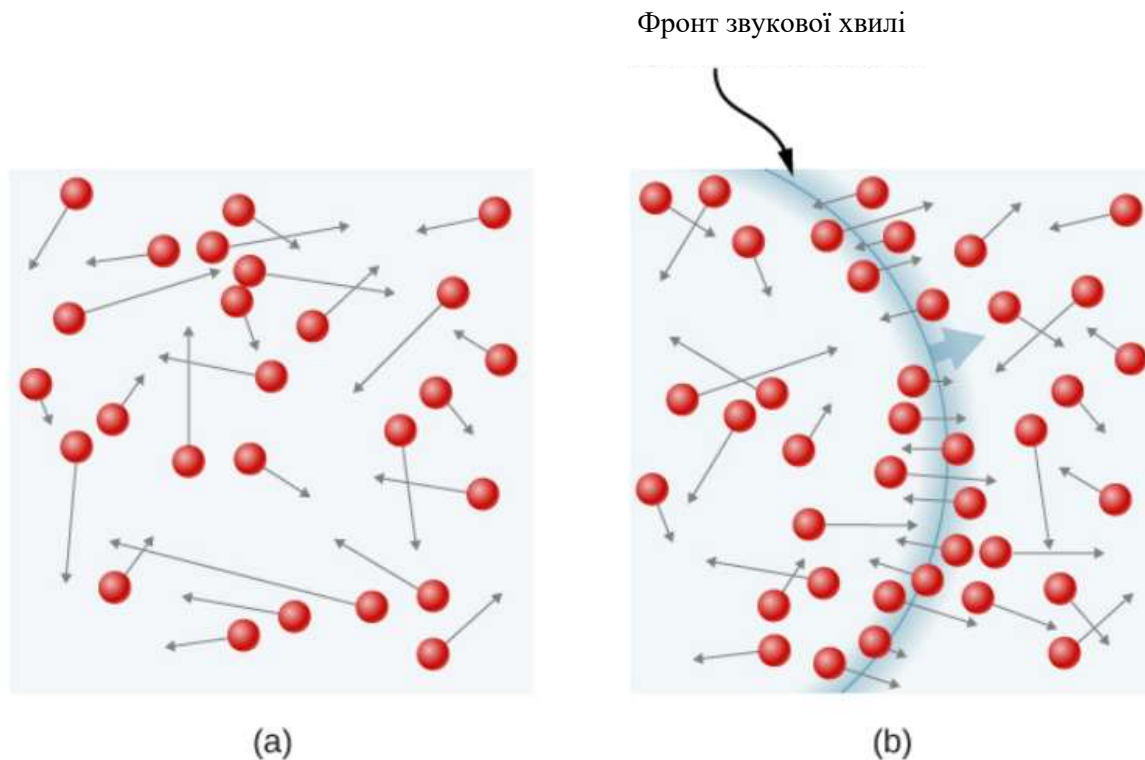


Рис. 2.11. (a) У звичайному газі так багато молекул рухаються так швидко, що стикаються мільярди разів кожену секунду. (b) Окремі молекули не рухаються дуже далеко за невеликий проміжок часу, але збурення, такі як звукові хвилі, передаються зі швидкостями, пов'язаними зі швидкостями молекул

ПРИКЛАД 2. 5. Розрахунок температури: швидкість вильоту атомів гелію

Щоб уникнути земного тяжіння, об'єкт поблизу верхнього шару атмосфери (на висоті 100 км) повинен відійти від Землі зі швидкістю 11,1 км/с. Ця швидкість називається **швидкістю евакуації**. При якій температурі атоми гелію матимуть середньоквадратичну швидкість, що дорівнює швидкості вильоту?

Стратегія

Визначте відомі та невідомі та визначте, які рівняння використовувати для вирішення проблеми.

Розв'язання

1. Визначте відомі: v – швидкість евакуації, 11,1 км/с.
2. Визначте невідомі: нам потрібно визначити температуру T . Нам також потрібно визначити масу m атома гелію.
3. Визначте, які рівняння потрібні.

Щоб отримати масу m атома гелію, ми можемо використати інформацію з періодичної таблиці:

$$m = \frac{M}{N_A}$$

Щоб визначити температуру T , ми можемо змінити порядок,

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$$

щоб отримати

$$T = \frac{m \overline{v^2}}{3k}$$

4. Підставте відомі значення в рівняння

$$m = \frac{M}{N_A} = \frac{4,0026 \times 10^{-3} \text{ кг / моль}}{6,02 \times 10^{23} \text{ моль}} = 6,65 \times 10^{-27} \text{ кг}$$

та

$$T = \frac{(6,65 \times 10^{-27} \text{ кг})(11,1 \times 10^3 \text{ м/с})^2}{3(1,38 \times 10^{-23} \text{ Дж/К})} = 1,98 \times 10^4 \text{ К.}$$

Обговорення

Температура набагато вища за атмосферну температуру, яка на великій висоті становить приблизно 250 К (-25°C). В атмосфері залишилося дуже мало атомів гелію, але багато атомів гелію були присутні під час формування атмосфери, і більше їх завжди утворюється в результаті радіоактивного розпаду (див. розділ про ядерну фізику). Причина втрати атомів гелію полягає в тому, що невелика кількість атомів гелію має швидкість, вищу за швидкість вильоту Землі навіть за нормальних температур. Швидкість атома гелію змінюється від одного зіткнення до наступного, так що в будь-який момент існує невелика, але відмінна від нуля ймовірність того, що швидкість атома буде більшою за швидкість виходу. Досить висока ймовірність того, що за час життя Землі майже всі атоми гелію, які були в атмосфері, досягли швидкості вильоту на великих висотах і

вирвалися з-під впливу земного тяжіння. Більш важкі молекули, такі як кисень, азот і вода, мають меншу середньоквадратичну швидкість, тому набагато менш імовірно, що будь-яка з них матиме швидкість, більшу за швидкість вильоту. Насправді ймовірність настільки мала, що для втрати значної кількості важчих молекул з атмосфери потрібні мільярди років. На рис. 2.12 показано вплив відсутності атмосфери на Місяць. Оскільки гравітаційне тяжіння Місяця набагато слабше, він втратив майже всю свою атмосферу. У вправах цього розділу порівнюються атмосфери Землі та інших тіл.



Рис. 2.12. Ця фотографія командира Аполлона-17 Юджина Сернана за кермом місяцехода на Місяці в 1972 році виглядає так, ніби була зроблена вночі з великим прожектором. Насправді світло йде від Сонця. Оскільки прискорення сили тяжіння на Місяці дуже низьке (приблизно $1/6$ земного), швидкість відходу Місяця набагато менша. У результаті молекули газу дуже легко вириваються з Місяця, залишаючи його практично без атмосфери. Навіть вдень небо чорне, тому що немає газу, який би розсіював сонячне світло

ПЕРЕВІРТЕ СВОЄ РОЗУМІННЯ 2.4. Якщо ви розглядаєте дуже маленький об'єкт, наприклад, пилку у газі, то кількість молекул, що вдаряються про його поверхню, також буде відносно невеликою. Чи очікуєте ви, що зерно пилку зазнає будь-яких коливань тиску через статистичні коливання кількості молекул газу, що стикаються з ним за певний проміжок часу?

Тиск пари, парціальний тиск і закон Дальтона

Тиск, який створює газ, якщо він займає загальний доступний об'єм, називається **парціальним тиском** газу. Якщо змішати два або більше газів, вони придуть до теплової рівноваги в результаті зіткнень між молекулами; процес аналогічний теплопровідності, як описано в розділі про температуру та тепло. Як ми бачили з кінетичної теорії, коли гази мають однакову температуру, їхні молекули мають однакову середню кінетичну енергію. Таким чином, кожен газ окремо підкоряється закону ідеального газу і чинить такий самий тиск на стінки контейнера, якби він був один. Отже, у суміші газів загальний тиск є сумою парціальних тисків газів-компонентів, припускаючи ідеальну поведінку газу та відсутність хімічних реакцій між компонентами. Цей закон відомий як **закон парціального тиску Дальтона** на честь англійського вченого Джона Дальтона (1766–1844), який його запропонував. Закон Дальтона узгоджується з тим, що тиски додаються згідно з принципом Паскаля. У суміші ідеальних газів, що перебувають у стані теплової рівноваги, кількість молекул кожного газу пропорційна його парціальному тиску. Цей результат випливає із застосування закону ідеального газу до кожного у формі $\frac{p}{n} = \frac{RT}{V}$. Оскільки права частина однакова для будь-якого газу при заданій температурі в контейнері заданого об'єму, ліва частина також однакова.

- Парціальний тиск — це тиск, який створив би газ, якби він існував окремо.
- Закон Дальтона стверджує, що загальний тиск є сумою парціальних тисків усіх присутніх газів.
- Для будь-яких двох газів (позначених 1 і 2), що знаходяться в рівновазі в контейнері $\frac{p_1}{n_1} = \frac{p_2}{n_2}$.

Важливим застосуванням парціального тиску є те, що в хімії він функціонує як концентрація газу при визначенні швидкості реакції. Тут лише зазначимо, що парціальний тиск кисню в легенях людини має вирішальне значення для життя та здоров'я людини. Вдихання повітря з парціальним тиском кисню нижче 0,16 атм може погіршити координацію та здатність розуміти, особливо у людей, які не звикли до великої висоти. Більш низькі парціальні тиски мають більш серйозні наслідки; парціальний тиск, нижчий за 0,06 атм, може швидко призвести до летального результату, і ймовірно незворотне пошкодження, навіть якщо людину врятують. Однак відчуття потреби дихати, як при затримці дихання, спричинене набагато більше високою концентрацією вуглекислого газу в крові, ніж низькою концентрацією кисню. Таким чином, якщо невелика кімната або комірчина наповнена повітрям з низькою концентрацією кисню, можливо, через те, що там зберігається балон зі стисненим газом, який витікає, людина не відчує відчуття «задухи» і може впасти

в конвульсії або втратити свідомість. не помічаючи нічого поганого. Інженери з безпеки приділяють значну увагу цій небезпеці. Ще одним важливим застосуванням парціального тиску є тиск пари, який є парціальним тиском пари, при якому він знаходиться в рівновазі з рідкою (або твердою, у разі сублімації) фазою тієї самої речовини. За будь-якої температури парціальний тиск води в повітрі не може перевищувати тиск пари води при цій температурі, тому що щоразу, коли парціальний тиск досягає тиску пари, вода конденсується з повітря. Прикладом цієї конденсації є роса. Температура, при якій відбувається конденсація зразка повітря, називається **точкою роси**. Його легко виміряти, повільно охолоджуючи металеву кульку; **точка роси – це температура, при якій на кульці вперше з'являється конденсат**. Тиск пари води при деяких температурах, що представляють інтерес для метеорології, наведено в табл. 2.2.

Таблиця 2.2

Тиск пари води при різних температурах

$t, ^\circ\text{C}$	Тиск пари (Па)
0	610.5
3	757.9
5	872.3
8	1073
10	1228
13	1497
15	1705
18	2063
20	2338
23	2809
25	3167
30	4243
35	5623
40	7376

Відносна вологість (φ) при температурі t визначається за допомогою рівняння:

$$\varphi = \frac{\text{Парціальний тиск водяної пари при температурі } t}{\text{Тиск води при температурі } t} \times 100\%.$$

Відносна вологість 100 % означає, що парціальний тиск води дорівнює тиску насиченої пари; інакше кажучи, повітря насичене водою.

ПРИКЛАД 2. 6. Розрахунок відносної вологості.

Яка відносна вологість, коли температура повітря дорівнює 25°C і точка роси дорівнює 15°C?

Стратегія

Ми просто шукаємо тиск пари при даній температурі та тиск пари при точці роси та знаходимо їх співвідношення.

Розв'язок

$$\varphi = \frac{\text{Парціальний тиск водяної пари при } 15^\circ\text{C}}{\text{Парціальний тиск водяної пари при } 25^\circ\text{C}} \times 100\% = \frac{1705 \text{ Па}}{3167 \text{ Па}} \times 100\% = 53,8\% .$$

Обговорення

Відносна вологість важлива для нашого комфорту. Значення 53,8% знаходиться в межах 40% та 60% рекомендованого для комфорту в приміщенні. Як зазначено в розділі про температуру та тепло, температура рідко опускається нижче точки роси, тому що коли вона досягає точки роси або точки замерзання, вода конденсується і виділяє відносно велику кількість прихованої теплоти випаровування.

Середній вільний шлях і середній вільний час

Тепер ми розглянемо зіткнення явно. Зазвичай перший крок (це все, що ми зробимо) — обчислимо **середній вільний пробіг** λ , середню відстань, яку проходить молекула між зіткненнями з іншими молекулами, і середній вільний час τ , середній час між зіткненнями молекули. Якщо ми припустимо, що всі молекули є сферами з радіусом r , то одна молекула зіткнеться з іншою, якщо їхні центри знаходяться на відстані $2r$ один від одного. Для даної частинки ми говоримо, що площа кола з таким радіусом, $4\pi r^2$, є «поперечним перерізом» для зіткнень. Коли частинка рухається, вона простежує циліндр із такою площею поперечного перерізу. Середня довжина вільного пробігу λ — це така довжина, що очікувана кількість інших молекул у циліндрі довжини λ та поперечного перерізу $4\pi r^2$ дорівнює 1. Якщо ми знехтуємо рухом молекул, крім тієї, на яку ми дивимося, очікувана кількість буде концентрація молекул, N/V , помножена на об'єм, а об'єм дорівнює $4\pi r^2 \lambda$, тому ми маємо $\frac{N}{V} 4\pi r^2 \lambda = 1$ або $\lambda = \frac{V}{N 4\pi r^2}$.

Врахування руху всіх молекул робить розрахунок набагато складнішим, але єдина зміна – це фактор $\sqrt{2}$. Тому

$$\lambda = \frac{V}{4\sqrt{2} \cdot N \pi r^2} \quad (2.10)$$

В ідеальному газі, ми можемо замінити $\frac{N}{V} = \frac{k_B T}{p}$, щоб отримати

$$\lambda = \frac{k_B T}{4\sqrt{2} \cdot \pi r^2 p} \quad (2.11)$$

Середній вільний час τ – це середній вільний пробіг λ , поділений на типову швидкість, і звичайним вибором є середньоквадратична швидкість. Тому

$$\tau = \frac{k_B T}{4\sqrt{2} \cdot \pi r^2 p \overline{v_{\text{КВ}}}}. \quad (2.12)$$

ПРИКЛАД 2. 7. Обчислення середнього вільного часу.

Знайти середній вільний час τ для атомів аргону ($M = 39,9 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$) при температурі 0°C та тиску $1,00$ атм. Прийміть радіус атома аргону за $1,7 \times 10^{-10}$ м.

Розв'язок

1. Визначте відомі та переведіть в одиниці СІ. Ми знаємо, що молярна маса аргону дорівнює $0,0399$ кг/моль, температура дорівнює 273 К, тиск 10^5 Па і радіус атома аргону дорівнює $1,7 \times 10^{-10}$ м.

2. Знайдіть середньоквадратичну швидкість:

$$\overline{v_{\text{КВ}}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = 413 \frac{\text{м}}{\text{с}}.$$

3. Підставте в рівняння для середнього вільного часу:

$$\tau = \frac{k_B T}{4\sqrt{2} \cdot \pi r^2 p \overline{v_{\text{КВ}}}} = \frac{(1,38 \times 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}})(273 \text{ К})}{4\sqrt{2} \pi (1,7 \times 10^{-10} \text{ м})^2 (1,01 \times 10^5 \text{ Па}) (413 \frac{\text{м}}{\text{с}})} = 0,176 \text{ нс}.$$

Обговорення

Ми навряд чи можемо порівняти цей результат із нашою інтуїцією про молекули газу, але він дає нам картину молекул, які стикаються з надзвичайно високою частотою.

ПЕРЕВІРТЕ СВОЄ РОЗУМІННЯ 2. 5. Що має більшу довжину вільного пробігу: рідка вода чи водяна пара в повітрі?

2.3. Теплоємність і рівномірний розподіл енергії

Навчальні цілі

Після вивчення цього розділу ви зможете:

- Розв'язувати задачі, пов'язані з передачею тепла до і від ідеальних одноатомних газів, об'єми яких є постійними
- Розв'язувати подібні задачі для одноатомних ідеальних газів на основі кількості ступенів свободи молекули
- Оцініть теплоємність металів за допомогою моделі, заснованої на ступенях свободи.

У розділі про температуру та теплоту ми визначили питому теплоємність за допомогою рівняння $Q = cm\Delta T$ або $c = \frac{1}{m} \frac{Q}{\Delta T}$. Однак властивості ідеального газу безпосередньо залежать від кількості молей у зразку, тому тут ми визначаємо питому теплоємність через кількість молей, а не масу. Крім того, говорячи про тверді тіла та рідини, ми ігнорували будь-які зміни об'єму та тиску зі змінами температури — гарне наближення для твердих тіл і рідин, але для газів ми повинні зробити певні умови щодо змін об'єму чи тиску. Тут ми зосереджуємося на теплоємності при постійному об'ємі. Ми можемо розрахувати його для ідеального газу.

Теплоємність ідеального одноатомного газу при постійному об'ємі

Ми визначаємо молярну теплоємність при постійному об'ємі C_V як

$$C_V = \frac{1}{n} \frac{Q}{\Delta T}.$$

Це часто виражається у формі

$$Q = nC_V\Delta T. \quad 2.13$$

Якщо об'єм не змінюється, загального переміщення немає, тому робота не виконується, і єдина зміна внутрішньої енергії відбувається через тепловий потік $\Delta E_{inv} = Q$ (це твердження обговорюється далі в наступному розділі). Ми використовуємо рівняння $E_{inv} = 3nRT/2$, щоб написати $\Delta E_{inv} = 3nR\Delta T/2$ і замініть ΔE_{inv} на Q , щоб знайти $Q = 3nR\Delta T/2$, що дає такий простий результат для ідеального одноатомного газу:

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

Він не залежить від температури, що виправдовує наше використання кінцевих різниць замість похідної. Ця формула добре узгоджується з результатами експерименту. У наступному розділі ми обговорюємо молярну питому теплоємність при постійному тиску C_p , який завжди перевищує C_V .

ПРИКЛАД 2. 8. Розрахунок температури.

Ксенон масою 0,125 кг міститься в металевому циліндрі, достатньо великому, щоб ксенон можна було змоделювати як ідеальний газ, при температурі 20°C. Циліндр виносять на вулицю в спекотний літній день. Коли ксенон приходить в рівновагу, досягаючи температури навколишнього середовища, до нього через стінки циліндра передається 180 Дж тепла. Яка температура рівноваги? Нехтуйте розширенням металевого циліндра.

Розв'язання

1. Визначте відомі: ми знаємо, що початкова температура T_1 дорівнює 20°C, теплота Q дорівнює 180 Дж, а маса m ксенону дорівнює 0,125 кг.

2. Визначте невідоме. Нам потрібна кінцева температура, тому нам знадобиться ΔT .

3. Визначте, які рівняння потрібні. Оскільки газ ксенон є одноатомним, ми можемо використати $Q = 3nR\Delta T/2$. Тоді нам знадобиться кількість молей $n = m / M$.

4. Підставте відомі значення в рівняння та знайдіть невідомі. Молярна маса ксенону дорівнює 131,3 г, тому отримуємо

$$n = \frac{125 \text{ г}}{131,3 \text{ г/моль}} = 0,952 \text{ моль.}$$
$$\Delta T = \frac{2Q}{3nR} = \frac{2(180 \text{ Дж})}{3(0,952 \text{ моль})(8,31 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{°C)})} = 15,2\text{°C}.$$

Отже, кінцева температура становить 35,2°С. Задачу можна так само розв'язати в кельвінах; оскільки кельвін має такий самий розмір зміни температури, як градус Цельсія, ви отримаєте значення $\Delta T = 15,2 \text{ К}$.

Обговорення

Нагрівання ідеального або майже ідеального газу при постійному об'ємі є важливим для автомобільних двигунів та багатьох інших практичних систем.

ПЕРЕВІРТЕ СВОЄ РОЗУМІННЯ 2.6. Припустимо, що 2 моля газоподібного гелію при 200 К змішують у калориметрі з 2 молями газу криптону при 400 К. Яка кінцева температура?

Ми хотіли б узагальнити наші результати на ідеальні гази з більш ніж одним атомом на молекулу. У таких системах молекули можуть мати інші форми енергії, окрім поступальної кінетичної енергії, такі як кінетична енергія обертання, кінетична та потенціальна енергії коливань. Ми побачимо, що просте правило дозволяє нам визначати середню енергію, присутню в цих формах, і розв'язувати проблеми майже так само, як і для одноатомних газів.

Ступені свободи

У попередньому розділі ми виявили, що $\frac{m\overline{v^2}}{2} = \frac{3}{2}k_B T$ і $\overline{v^2} = 3\overline{v_x^2}$, з чого випливає, що $\frac{m\overline{v_x^2}}{2} = \frac{1}{2}k_B T$. Те саме рівняння справедливе для $\overline{v_y^2}$ і для $\overline{v_z^2}$.

Таким чином, ми можемо розглядати нашу енергію $\frac{3}{2}k_B T$ як суму внесків $\frac{1}{2}k_B T$ від кожного з трьох вимірів поступального руху. Переходячи до газу в цілому, ми бачимо, що 3 у формулі $C_V = \frac{3}{2}R$ також відображає ці три виміри. Ми визначаємо **ступінь свободи** як незалежний можливий рух молекули, такий як кожен із трьох вимірів переміщення. Тоді, якщо d є число ступенів свободи, молярна теплоємність при постійному об'ємі одноатомного ідеального газу буде дорівнювати $C_V = \frac{d}{2}R$, де $d = 3$.

Статистична механіка доводить нам, а експеримент підтверджує, що C_V будь-якого ідеального газу визначається цим рівнянням, незалежно від кількості ступенів свободи. Цей факт випливає з більш загального результату, **теорему про рівномірне розподілення енергії**, яка виконується в класичній

(неквантовій) термодинаміці для систем у тепловій рівновазі за технічних умов, які виходять за межі нашої сфери. Тут ми лише зазначимо, що в системі енергія розподіляється між ступенями свободи шляхом зіткнень.

Теорема про рівноважний розподіл.

Енергія термодинамічної системи, що перебуває в рівновазі, рівномірно розподіляється між її ступенями свободи. Відповідно, молярна теплоємність ідеального газу пропорційна числу його ступенів свободи d :

$$C_V = \frac{d}{2} R. \quad (2.14)$$

Цей результат отримав у свій час шотландський фізик Джеймс Клерк Максвелл.

Розглянемо, наприклад, двоатомний ідеальний газ (хороша модель для азоту N_2 та кисню O_2). Такий газ має більше ступенів свободи, ніж одноатомний газ. Окрім трьох ступенів свободи для переміщення, він має два ступені свободи для обертання перпендикулярно до своєї осі. Крім того, молекула може вібрувати вздовж своєї осі. Цей рух часто моделюють, уявляючи пружину, що з'єднує два атоми, і ми знаємо з простого гармонічного руху, що такий рух має як кінетичну, так і потенційну енергію. Кожна з цих форм енергії відповідає ступеню свободи, що дає ще подвоєння енергії. Ми могли б очікувати, що для двоатомного газу ми повинні використовувати кількість ступенів свободи 7; класично, якби молекули газу мали лише поступальну кінетичну енергію, зіткнення між молекули незабаром змусять їх обертатися та вібрувати. Проте, як пояснювалося в попередньому модулі, квантова механіка контролює, які ступені свободи є активними. Результат показано на рис. 2.13.

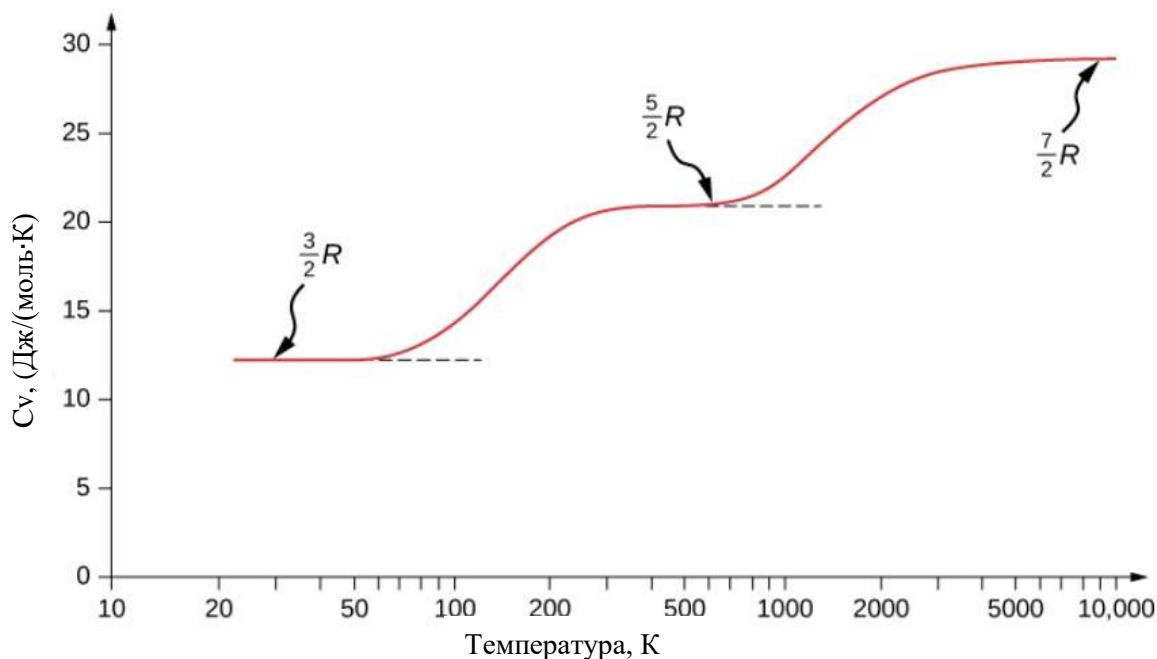


Рис. 2.13. Молярна теплоємність водню як функція температури. Три «сходинок» або «плато» показують різну кількість ступенів свободи, яких мають досягти типові енергії молекул для активації. Поступальна кінетична енергія відповідає трьом ступеням свободи, обертальна — ще двом, коливальна — ще двом

Як обертальна, так і коливальна енергія обмежені дискретними значеннями. При температурах нижче приблизно 60 К енергії молекул водню є надто низькими, щоб зіткнення призвело до перетворення обертального або коливального стану молекули з найнижчої енергії до другої найнижчої, тому єдиною формою енергії є поступальна кінетична енергія, і $d = 3$, а $C_V = \frac{3}{2}R$, як в одноатомному газі. Вище цієї температури дві обертальних ступені свободи починають робити свій внесок, тобто деякі молекули збуджуються до обертального стану з другою за найменшою енергією. (Ця температура набагато нижча, ніж та, що сприяє обертанню одноатомних газів, оскільки двоатомні молекули мають набагато вищу обертальну інерцію і, отже, набагато нижчу обертальну енергію.) Приблизно від кімнатної температури (трохи менше 300 К) до приблизно 600 К, обертальні ступені свободи повністю активні, а коливальні ні, і $d = 5$. Тоді, нарешті, вище приблизно 3000 К, коливальні ступені свободи повністю активні, і $d = 7$, як передбачала класична теорія.

Багатоатомні молекули зазвичай мають один додатковий обертовий ступінь свободи при кімнатній температурі, оскільки вони мають порівняльні моменти інерції навколо будь-якої осі. Таким чином, при кімнатній температурі вони мають $d = 6$, а при високій температурі $d = 8$. Ми зазвичай припускаємо, що гази мають теоретичні значення d для кімнатної температури. Як показано в таблиці 2.3, результати добре узгоджуються з експериментами для багатьох одноатомних і двоатомних газів, але згода для триатомних газів не є справедливою. Відмінності виникають через взаємодії між молекулами та всередині них, які ми ігнорували.

Таблиця 2.3

$\frac{C_V}{R}$ для різних одноатомних, двоатомних і триатомних газів

Газ	C_V/R при 25°C і 1 атм
Ar	1.50
He	1.50
Ne	1.50
CO	2.50
H ₂	2.47
N ₂	2.50
O ₂	2.53
F ₂	2.8
CO ₂	3.48
H ₂ S	3.13
N ₂ O	3.66

Як щодо внутрішньої енергії двоатомних і багатоатомних газів? Для таких газів C_V є функцією температури (рис. 2.13), тому ми не маємо такого простого результату, як для одноатомних ідеальних газів.

Молярна теплоємність твердих тіл

Ідея рівномірного розподілу призводить до оцінки молярної теплоємності твердих тіл за звичайних температур. Ми можемо моделювати атоми твердого тіла, прикріплені до сусідніх атомів пружинами (рис. 2.14).

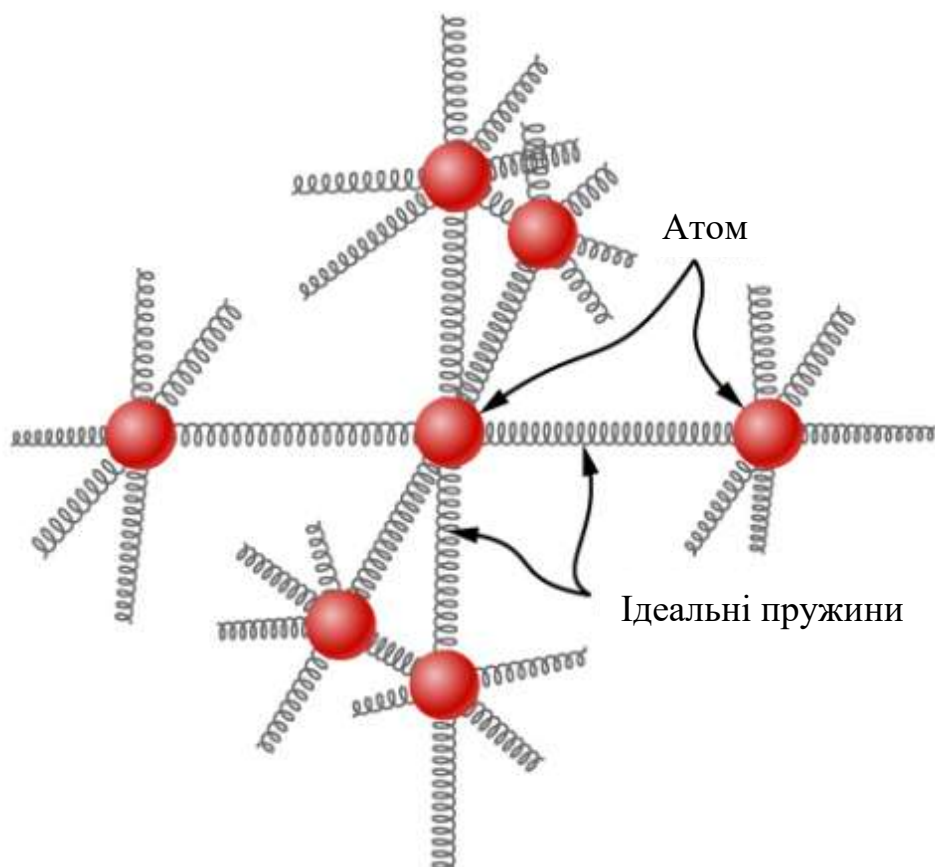


Рис. 2.14. У простій моделі твердого тіла кожен атом прикріплений до інших шістьма пружинами, по дві для кожного можливого руху: x , y і z . Кожен із трьох рухів відповідає двом ступеням свободи, одній для кінетичної енергії та одній для потенційної енергії. Таким чином $d = 6$

Подібно до обговорення коливань в попередньому модулі, кожен атом має шість ступенів свободи: одну кінетичну та одну потенційну для кожного з напрямків x , y та z . Відповідно молярна питома теплоємність металу повинна бути $3R$. Цей результат, відомий як **закон Дюлонга і Пті**, досить добре експериментально працює при кімнатній температурі. (Він не діє при низьких температурах з квантово-механічних причин. Оскільки квантові ефекти особливо важливі для частинок з малою масою, закон Дюлонга та Пті вже не діє при кімнатній температурі для деяких легких елементів, таких як берилій і вуглець. Він також не працює для деяких важких елементів з різних причин, які ми не можемо тут розглянути).

СТРАТЕГІЯ ВИРІШЕННЯ ПРОБЛЕМ

Теплоємність і рівномірний розподіл

Стратегія вирішення цих проблем така ж, як під час змін фаз у ефектах теплопередачі. Єдина нова функція полягає в тому, що ви повинні визначити, чи стосується щойно представлений випадок — ідеальні гази при постійному об'ємі — до проблеми. (Для твердих елементів шукати питому теплоємність, як правило, краще, ніж оцінювати її за законом Дюлонга та Пті.) У випадку ідеального газу визначте число d ступенів свободи за кількістю атомів у газі молекулу та використовуйте її для обчислення C_V (або використовуйте C_V для визначення d).

ПРИКЛАД 2.9. Розрахунок температури: калориметрія з ідеальним газом

300-грамовий шматок твердого галію (метал, який використовується в напівпровідникових приладах) лише за температури плавлення 30°C контактує з 12,0 молями повітря (вважається двоатомним) при 95°C в ізольованому контейнері. Коли повітря досягає рівноваги з галієм, 202 г галію розплавилися. Виходячи з цих даних визначити, яка теплота плавлення галію? Припустимо, що об'єм повітря не змінюється і немає інших теплообмінів.

Стратегія.

Ми використаємо рівняння

$$Q_{hot} + Q_{cold} = 0.$$

Оскільки деяка частина галію не плавиться, ми знаємо, що кінцева температура все ще є точкою плавлення. Тоді єдиним є тепло Q_{hot} , яке втрачається під час охолодження повітря,

$$Q_{hot} = n_{air} C_V \Delta T, \text{ де } C_V = \frac{5R}{2}.$$

Єдине Q_{cold} є прихованою теплотою плавлення галію $Q_{cold} = m_{Ga} L_f$. Вона позитивна, оскільки тепло надходить у галій.

Розв'язок.

1. Складіть рівняння:

$$n_{air} C_V \Delta T + m_{Ga} L_f = 0.$$

2. Підставте відомі значення та розв'яжіть:

$$(12 \text{ моль}) \left(\frac{5}{2} \right) \left(8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot ^\circ\text{C}} \right) (30^\circ\text{C} - 95^\circ\text{C}) + (0,202 \text{ кг}) L_f = 0.$$

Розв'язуємо це рівняння, щоб знайти теплоту плавлення галію $80,2 \text{ кДж/кг}$.

2.4 Розподіл швидкостей молекул

Навчальні цілі

Після вивчення цього розділу ви зможете:

- Описати розподіл молекул за швидкостями в ідеальному газі
- Знайти середню та найбільш імовірну швидкість молекул в ідеальному газі

Частинки в ідеальному газі все рухаються з відносно високими швидкостями, але вони не рухаються з однаковою швидкістю. Середньоквадратична швидкість є одним із видів середньої, але багато частинок рухаються швидше, а багато повільніше. Фактичний розподіл швидкостей має кілька цікавих наслідків для інших областей фізики, як ми побачимо в наступних розділах.

Розподіл Максвелла-Больцмана

Рух молекул у газі є випадковим за величиною та напрямком для окремих молекул, але газ, що складається з багатьох молекул, має передбачуваний розподіл швидкостей молекул. Цей передбачуваний розподіл швидкостей молекул відомий як **розподіл Максвелла-Больцмана**, на честь його авторів, які розраховували його на основі кінетичної теорії, і з тих пір він був підтверджений експериментально (рис. 2.15). Щоб зрозуміти цю цифру, ми повинні визначити функцію розподілу швидкостей молекул, оскільки при кінцевій кількості молекул ймовірність того, що молекула матиме точно задану швидкість, дорівнює 0.

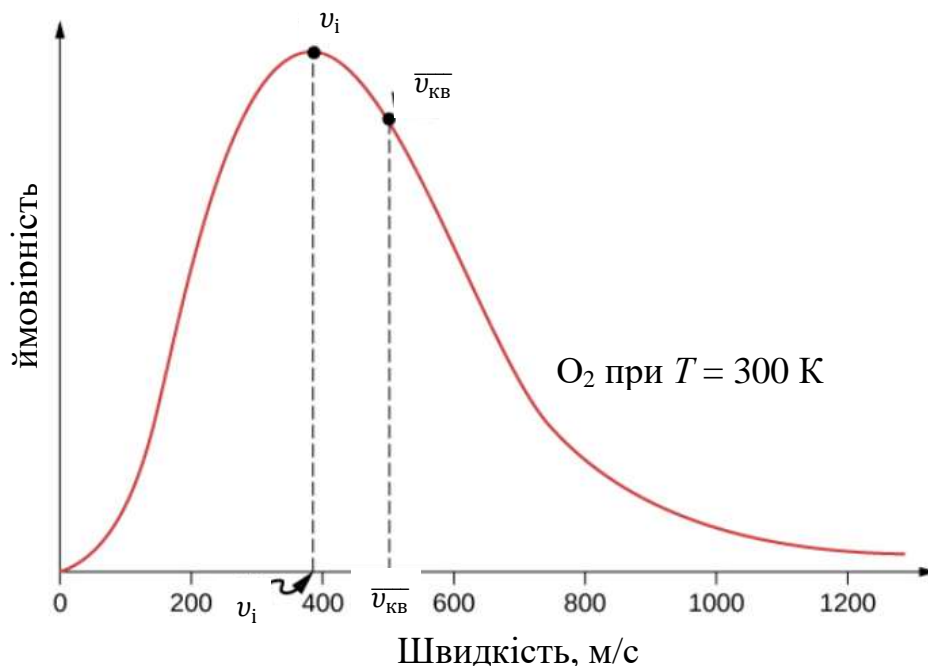


Рис. 2.15. Розподіл Максвелла-Больцмана швидкостей молекул в ідеальному газі. Найвірогідніша швидкість v_i менша за середньоквадратичну швидкість $\overline{v_{KB}}$. Хоча можливі дуже високі швидкості, лише незначна частка молекул має швидкості, які на порядок перевищують $\overline{v_{KB}}$

Ми визначаємо функцію розподілу $f(v)$, кажучи, що очікувана кількість $N(v_1, v_2)$ частинок зі швидкостями між v_1 та v_2 визначається як

$$N(v_1, v_2) = N \int_{v_1}^{v_2} f(v) dv.$$

[Оскільки N безрозмірне, одиницею $f(v)$ є секунди на метр]. Це рівняння зручно записати в диференціальній формі:

$$dN = Nf(v)dv$$

У цій формі ми можемо зрозуміти рівняння як те, що кількість молекул зі швидкостями від v до $v + dv$ є загальною кількістю молекул у зразку, помноженим на $f(v)$, помноженим на dv . Тобто ймовірність того, що швидкість молекули знаходиться в межах від v до $v + dv$ є $f(v)dv$. Тепер ми можемо процитувати результат Максвелла, хоча доказ виходить за межі нашої сфери.

Розподіл швидкостей Максвелла-Больцмана

Функція розподілу швидкостей частинок в ідеальному газі при температурі T має вигляд:

$$f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT} \quad (2.15)$$

Фактор перед v^2 є константою нормалізації; завдяки чому $N(0, \infty) = N$, а

$$\int_0^{\infty} f(v) dv = 1.$$

Давайте зосередимося на залежності виразу від v . Коефіцієнт v^2 означає, що $f(0) = 0$, тобто для малих v крива виглядає як парабола. Коефіцієнт

$$e^{-mv^2/2kT}$$

означає, що $\lim_{v \rightarrow \infty} f(v) = 0$ і графік має експоненціальний хвіст, який вказує на те, що декілька молекул можуть рухатися зі швидкістю, у кілька разів більшою за середньоквадратичну швидкість. Взаємодія цих факторів надає функції форму з одним піком, показану на рис. 2.15.

ПРИКЛАД 2. 10. Обчислення відношення кількості молекул біля заданих швидкостей

Зразок азоту N_2 з молярною масою 28,0 г/моль має температуру 27°C. Знайдіть відношення кількості молекул зі швидкістю, дуже близькою до 300 м/с, до кількості молекул зі швидкістю, дуже близькою до 100 м/с.

Стратегія

Оскільки ми розглядаємо невеликий діапазон, ми можемо наближено визначити кількість молекул близько 100 м/с $dN_{100} \cdot f(100 \text{ м/с}) dv$. Тоді потрібне співвідношення таке:

$$\frac{dN_{300}}{dN_{100}} = \frac{f(300 \text{ м/с}) dv}{f(100 \text{ м/с}) dv} = \frac{f(300 \text{ м/с})}{f(100 \text{ м/с})}.$$

Все, що нам потрібно зробити, це взяти співвідношення двох значень f .

Розв'язок

1. Визначте відомі числа та за потреби переведіть в одиниці СІ

$T = 300\text{K}$. $k = 1,38 \times 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$, $M = 0,028 \text{ кг / моль}$, тоді маса молекули азоту $m = \frac{M}{N_A} = 4,65 \times 10^{-26} \text{ кг}$.

2. Підставте значення та розв'яжіть рівняння:

$$\begin{aligned} \frac{f(300\text{м/с})}{f(100\text{м/с})} &= \frac{\frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT}\right)^{3/2} (300\text{м/с})^2 \exp\left[-m\left(\frac{300\text{м}}{c}\right)^2 / 2kT\right]}{\frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT}\right)^{3/2} (100\text{м/с})^2 \exp\left[-m\left(\frac{100\text{м}}{c}\right)^2 / 2kT\right]} = \\ &= \frac{(300\text{м/с})^2 \exp\left[-(4,65 \times 10^{-26} \text{ кг}) \left(\frac{300\text{м}}{c}\right)^2 / 2(1,38 \times 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}})(300\text{К})\right]}{(100\text{м/с})^2 \exp\left[-(4,65 \times 10^{-26} \text{ кг}) \left(\frac{100\text{м}}{c}\right)^2 / 2(1,38 \times 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}})(300\text{К})\right]} = \\ &= (3)^2 \exp\left[-(4,65 \times 10^{-26} \text{ кг}) \frac{300^2 - 100^2 (\text{м/с})^2}{2(1,38 \times 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}})(300\text{К})}\right] = 5,74. \end{aligned}$$

На рис. 2.16 показано, що крива зсувається в бік вищих швидкостей при вищих температурах, із ширшим діапазоном швидкостей.

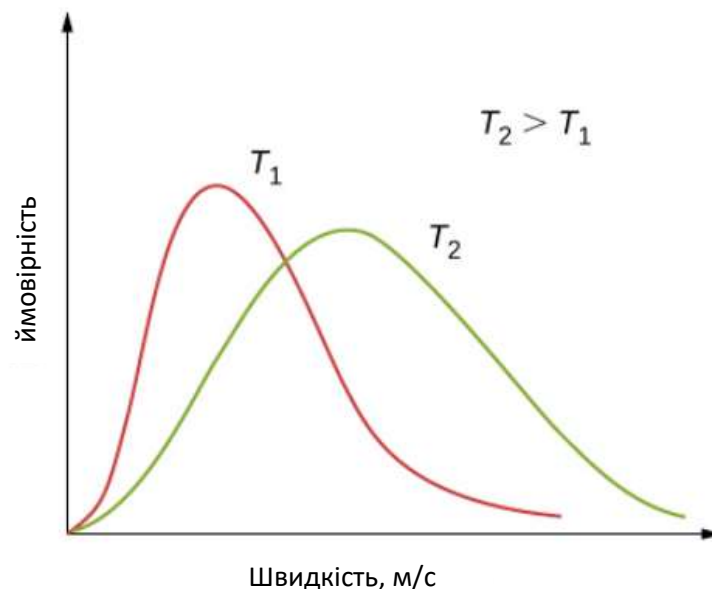


Рис. 2.16. Розподіл Максвелла-Больцмана при вищих температурах зміщується в бік вищих швидкостей і розширюється

ІНТЕРАКТИВ

При відносно невеликій кількості молекул розподіл швидкостей коливається навколо розподілу Максвелла Больцмана. Однак ви можете переглянути це моделювання (<https://openstax.org/l/21maxboltzdisim>), щоб побачити суттєві ознаки того, що більш масивні молекули рухаються повільніше та мають більш вузький розподіл. Використовуйте налаштування «2 гази, випадкові швидкості». Зверніть увагу на дисплей унизу, де порівнюються гістограми розподілу швидкості з теоретичними кривими.

Ми можемо використовувати розподіл ймовірностей для обчислення середніх значень, помноживши функцію розподілу на величину, яку потрібно

усереднити, та інтегруючи добуток за всіма можливими швидкостями. (Це аналогічно обчисленню середніх дискретних розподілів, де ви множите кожне значення на кількість разів, коли воно зустрічається, додаєте результати та ділите на кількість значень. Інтеграл аналогічний першим двом крокам, а нормалізація є аналогічно діленню на кількість значень). Таким чином, середня швидкість дорівнює:

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v f(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}. \quad (2.16)$$

Так само

$$\overline{v_{\text{КВ}}} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\int_0^{\infty} v^2 f(v) dv} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

як у тиску, температурі та середньоквадратичній швидкості. Найбільш вірогідна швидкість v_i , яку також називають піковою швидкістю, є швидкістю на піку розподілу швидкостей. (У статистиці це було б названо модою.) Вона менша за середньоквадратичну швидкість. Найвірогіднішу швидкість можна обчислити більш звичним методом встановлення похідної функції розподілу відносно v рівною 0. Результатом є

$$v_i = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}, \quad (2.17)$$

яка менша від $\overline{v_{\text{КВ}}}$. Фактично середньоквадратична швидкість більша як за найімовірнішу швидкість, так і за середню швидкість. Пікова швидкість забезпечує інколи зручніший спосіб запису функції розподілу Максвелла-Больцмана:

$$f(v) = \frac{4v^2}{\sqrt{\pi}v_i^3} e^{-v^2/v_i^2}. \quad (2.18)$$

У факторі $e^{-mv^2/2kT}$ легко розпізнати поступальну кінетичну енергію. Таким чином, цей вираз дорівнює $e^{-K/kT}$. Розподіл $f(v)$ можна перетворити на розподіл кінетичної енергії, вимагаючи, щоб $f(K)dK = f(v)dv$. Больцман показав, що результуюча формула є набагато більш загальною, якщо ми замінимо кінетичну енергію переміщення повною механічною енергією E . Результат Больцмана:

$$f(E) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-3/2} \sqrt{E} e^{-E/kT} = \frac{2\sqrt{E}}{\sqrt{\pi}(kT)^{3/2} e^{E/kT}}.$$

Перша частина цього рівняння з від'ємною експоненціальною є звичайним способом запису. Ми наводимо другу частину лише для того, щоб зауважити, що в знаменнику є вираз $e^{E/kT}$ всюдишущим як у квантовій, так і в класичній статистичній механіці.

СТРАТЕГІЯ ВИРІШЕННЯ ПРОБЛЕМ

Розподіл швидкостей

Крок 1. Розгляньте ситуацію, щоб визначити, чи вона стосується розподілу швидкостей молекул.

Крок 2. Складіть список величин, які наведено або які можна вивести з задачі, як зазначено (визначте відомі величини).

Крок 3. Визначте, що саме потрібно визначити в задачі (визначте невідомі величини). Письмовий список корисний.

Крок 4. Перетворіть відомі значення в правильні одиниці СІ (К для температури, Па для тиску, м^3 для об'єму, молекули для N і молі для n). Однак у багатьох випадках використання R і молярної маси буде зручнішим, ніж використання k_B і молекулярної маси.

Крок 5. Визначте, чи потрібна вам функція розподілу за швидкістю чи за енергією, і чи використовуєте ви формулу для однієї з характерних швидкостей (середньої, найбільш вірогідної чи середньоквадратичної), знаходячи відношення значень функції розподілу, або наближення інтеграла.

Крок 6. Розв'яжіть відповідне рівняння для закону ідеального газу для величини, яка визначається (невідома величина). Зауважте, що якщо ви берете відношення значень функції розподілу, коефіцієнти нормалізації діляться. Або, якщо ви наближаєте інтеграл, використовуйте метод, запропонований у задачі.

Крок 7. Підставте відомі величини разом з одиницями у відповідне рівняння та отримайте числові розв'язки з одиницями.

Тепер ми можемо отримати якісне розуміння загадки про склад земної атмосфери. Водень є найпоширенішим елементом у Всесвіті, а гелій – другим за поширеністю. Крім того, гелій постійно утворюється на Землі шляхом радіоактивного розпаду. Чому ці елементи так рідко зустрічаються в нашій атмосфері? Відповідь полягає в тому, що молекули газу, які досягають швидкості вище земної швидкості, близько 11 км/с, можуть вирватися з атмосфери в космос. Через меншу масу молекул водню та гелію вони рухаються з більшою швидкістю, ніж молекули інших газів, наприклад азоту та кисню. Лише деякі з них перевищують швидкість виходу, але набагато менше важчих молекул. Таким чином, за мільярди років існування Землі з атмосфери вилетіло набагато більше молекул водню та гелію, ніж інших молекул, і майже жодна з них зараз не присутня. Тепер ми також можемо по-іншому поглянути на випарне охолодження, яке ми обговорювали в розділі про температуру та тепло. Рідини, як і гази, мають розподіл молекулярної енергії. Молекули з найвищою енергією - це ті, які можуть уникнути міжмолекулярного тяжіння рідини. Таким чином, коли деяка кількість рідини випаровується, молекули, що залишилися, мають нижчу середню енергію, а рідина має нижчу температуру.

Резюме

2.1 Молекулярна модель ідеального газу

- Закон ідеального газу пов'язує тиск і об'єм газу з кількістю молекул газу та температурою газу.
- Моль будь-якої речовини має число молекул, що дорівнює числу атомів у 12-грамовому зразку вуглецю-12. Кількість молекул у молі називається числом Авогадро N_A

$$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

- Моль будь-якої речовини має масу в грамах, чисельно дорівнює її молекулярній масі в уніфікованих одиницях маси, яку можна визначити за періодичною системою елементів. Закон ідеального газу також можна записати та розв'язати через кількість молей газу:

$$pV = nRT,$$

де n – кількість молей, а R – універсальна газова стала,

$$R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

- Закон ідеального газу, як правило, дійсний при температурах, що значно перевищують температуру кипіння.
- Рівняння стану Ван-дер-Ваальса для газів діє ближче до точки кипіння, ніж закон ідеального газу.
- Вище критичної температури і тиску для даної речовини рідка фаза не існує, і зразок є «надкритичним».

2.2 Тиск, температура та середньоквадратична швидкість

- Кінетична теорія – це атомний опис газів, а також рідин і твердих тіл. Він моделює властивості матерії в термінах безперервного безладного руху молекул.
- Закон ідеального газу можна виразити через масу молекул газу та $\overline{v^2}$ середній квадрат швидкості молекули, а не температуру.
- Температура газів пропорційна середній поступальній кінетичній енергії молекул. Отже, типова швидкість молекул газу v_{rms} пропорційна кореню квадратному з температури і обернено пропорційна кореню квадратному з молекулярної маси.
- У суміші газів кожен газ чинить тиск, який дорівнює сумі загального тиску, помноженій на частку суміші, яку становить газ.
- Довжина вільного пробігу (середня відстань між зіткненнями) і середній час вільного проходження молекул газу пропорційні температурі та обернено пропорційні молярній густині та площі поперечного перерізу молекул.

2.3 Теплоємність і рівномірний розподіл енергії

- Кожен ступінь свободи ідеального газу робить внесок $\frac{1}{2}k_B T$ у зміну внутрішньої енергії на атом або молекулу.
- Кожен ступінь свободи вносить внесок $\frac{1}{2}R$ у його молярну теплоємність при постійному об'ємі C_V
- Ступені свободи не вносять внесок, якщо температура надто низька, щоб збудити мінімальну енергію ступеня свободи, визначену квантовою механікою. Отже, при звичайних температурах $d = 3$ для одноатомних газів, $d = 5$ для двоатомних газів і $d = 6$ для багатоатомних газів.

2.4 Розподіл молекулярних швидкостей

- Рух окремих молекул у газі є випадковим за величиною та напрямком. Однак газ, що складається з багатьох молекул, має передбачуваний розподіл молекулярних швидкостей, відомий як розподіл Максвелла-Больцмана.
- Середню та найбільш вірогідну швидкості молекул, що мають розподіл швидкостей Максвелла-Больцмана, а також середньоквадратичну швидкість можна розрахувати за температурою та молекулярною масою.

РОЗДІЛ 3

ПЕРШИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ



Рис. 3.1 Слабкий холодний повітряний фронт штовхає весь смог у північно-східному Китаї у гігантську смогову ковдру над Жовтим морем, як це було знято супутником NASA Terra у 2012 році. Щоб зрозуміти зміни погоди та клімату, такі як подія, показана тут, вам потрібні досконалі знання з термодинаміки

ВСТУП

Тепло — це передача енергії внаслідок різниці температур між двома системами. Тепло описує процес перетворення однієї форми енергії в іншу. Двигун автомобіля, наприклад, спалює бензин. Тепло утворюється, коли згоріле паливо хімічно перетворюється в більшу частину і є газами при температурі горіння. Ці гази діють на поршень шляхом переміщення, виконуючи роботу та перетворюючи кінетичну енергію поршня в різні інші форми — у кінетичну енергію автомобіля; в електричну енергію для роботи свічок запалювання, радіо та освітлення; і назад в накопичену енергію в акумуляторі автомобіля. Енергія зберігається в усіх процесах, у тому числі в термодинамічних системах. Ролі теплопередачі та зміни внутрішньої енергії відрізняються від процесу до процесу та впливають на те, як система виконує роботу в цьому процесі.

Ми побачимо, що перший закон термодинаміки пояснює, що зміна внутрішньої енергії системи походить від змін тепла або роботи. Тому розуміння законів, які керують термодинамічними процесами та взаємозв'язком між системою та її оточенням, має першочергове значення для отримання наукових знань про енергію та споживання енергії.

3.1. Термодинамічні системи

Навчальні цілі

Після вивчення цього розділу ви зможете:

- Визначити термодинамічну систему, її межі та оточення
- Пояснити роль усіх компонентів, залучених до термодинаміки
- Визначити теплову рівновагу та термодинамічну температуру
- Використовувати рівняння стану системи

Термодинамічна система включає будь-що, чий термодинамічні властивості представляють інтерес. Вона вбудована у своє **оточення** чи **середовище**; вона може обмінюватися теплом зі своїм середовищем і виконувати роботу над ним через межу, яка є уявною стіною, що розділяє систему та середовище (рис. 3.2). Насправді безпосереднє оточення системи взаємодіє з нею безпосередньо і тому має набагато сильніший вплив на її поведінку та властивості. Наприклад, якщо ми вивчаємо автомобільний двигун, горіння бензину всередині циліндра двигуна є термодинамічною системою; поршень, вихлопна система, радіатор і зовнішнє повітря формують оточення системи. Тоді межа складається з внутрішніх поверхонь циліндра і поршня.

Зазвичай система повинна певною мірою взаємодіяти з навколишнім середовищем. Система називається **ізолюваною та закритою**, якщо вона повністю відокремлена від навколишнього середовища — наприклад, газ, який оточений нерухомими та теплоізоляційними стінками. Насправді закрита система не існує, якщо весь Всесвіт не розглядається як система, або якщо він не

використовується як модель для фактичної системи, яка має мінімальну взаємодію з навколишнім середовищем.

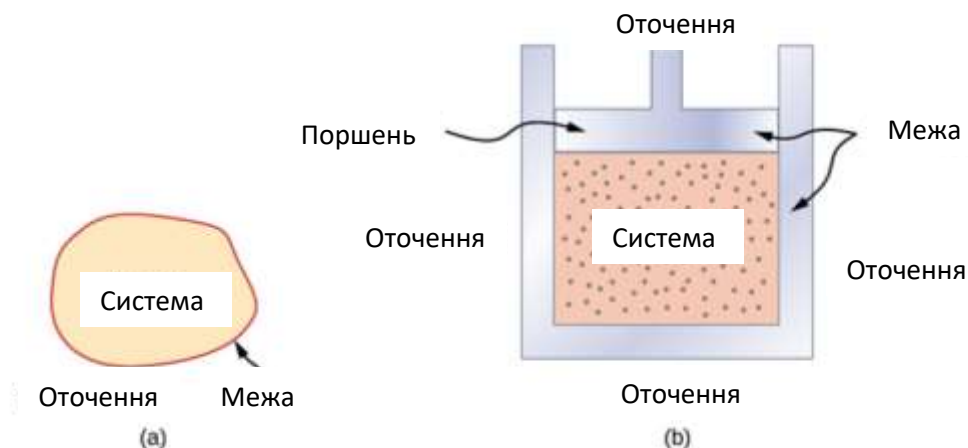


Рис. 3.2 (а) Структура термодинамічної системи. Оточення також може мати відповідну інформацію; однак оточення важливо вивчати, лише якщо ситуація є відкритою системою. (б) Палаючий бензин у циліндрі двигуна автомобіля є прикладом термодинамічної системи

Більшість систем відомі як **відкриті системи**, які можуть обмінюватися енергією та/або речовиною з навколишнім середовищем (рис. 3.3).



Рис. 3.3. (а) Цей киплячий чайник є відкритою термодинамічною системою. Він передає тепло і речовину (пар) навколишньому середовищу. (б) Сковорарка є хорошим наближенням до закритої системи. Трохи пари виходить через верхній клапан, щоб запобігти вибуху

Коли ми досліджуємо термодинамічну систему, ми ігноруємо різницю в поведінці від місця до місця всередині системи в певний момент. Іншими словами, ми зосереджуємося на макроскопічних властивостях системи, які є середніми значеннями мікроскопічних властивостей усіх молекул або сутностей у системі. Таким чином, будь-яка термодинамічна система розглядається як континуум, який має однакову поведінку всюди всередині. Припускаємо, що

система знаходиться в рівновазі. Ви можете мати, наприклад, градієнт температури в системі. Однак, коли ми обговорюємо термодинамічну систему в цьому розділі, ми вивчаємо ті, які мають однакові властивості в усій системі. Перш ніж ми зможемо провести будь-яке дослідження термодинамічної системи, нам потрібна фундаментальна характеристика системи. Коли ми вивчали механічну систему, ми зосереджувалися на силах і крутних моментах, що діють на систему, і їхній баланс диктував механічну рівновагу системи. Подібним чином ми повинні дослідити передачу тепла між термодинамічною системою та її середовищем або між різними частинами системи, і його баланс повинен диктувати теплову рівновагу системи. Інтуїтивно зрозуміло, що такий баланс досягається, якщо температура стає однаковою для різних об'єктів або частин системи, що знаходяться в тепловому контакті, і чиста теплопередача з часом стає нульовою.

Таким чином, коли ми говоримо, що два об'єкти (термодинамічна система та її середовище, наприклад) перебувають у тепловій рівновазі, ми маємо на увазі, що вони мають однакову температуру, як ми обговорювали в розділі «Температура та тепло». Розглянемо три об'єкти при температурах T_1 і T_2 відповідно. Як ми знаємо, чи перебувають вони в тепловій рівновазі? Керівним принципом тут є **нульовий закон термодинаміки**, як описано в розділі «Температура та тепло» про температуру та тепло:

якщо об'єкт 1 перебуває в тепловій рівновазі з об'єктами 2 та 3 відповідно, то об'єкти 2 та 3 також мають перебувати в тепловій рівновазі.

Математично ми можемо просто записати нульовий закон термодинаміки у вигляді:

$$\text{якщо } T_1 = T_2 \text{ і } T_1 = T_3, \text{ тоді } T_2 = T_3. \quad (3.1)$$

Це найбільш фундаментальний спосіб визначення температури: два об'єкти повинні мати однакову термодинамічну температуру, якщо чиста теплопередача між ними дорівнює нулю, коли вони знаходяться в тепловому контакті та досягають теплової рівноваги. Нульовий закон термодинаміки однаково застосовний до різних частин закритої системи і вимагає, щоб температура всюди всередині системи була однаковою, якщо система досягла теплової рівноваги.

Щоб спростити наше обговорення, ми припустимо, що система однорідна лише з одним типом матеріалу — наприклад, водою в резервуарі. Вимірні властивості системи включають принаймні її об'єм, тиск і температуру. Діапазон конкретних відповідних змінних залежить від системи. Наприклад, для розтягнутої гумової стрічки відповідними змінними будуть довжина, натяг і температура. Зв'язок між цими трьома основними властивостями системи називається **рівнянням стану** системи та записується символічно для замкнутої системи як

$$f(p, V, T) = 0, \quad (3.2)$$

де V , p і T — об'єм, тиск і температура системи за даного стану.

В принципі, це рівняння стану існує для будь-якої термодинамічної системи, але воно не завжди доступне. Форми $f(p, V, T) = 0$, багатьох матеріалів

були визначені експериментально або теоретично. У попередньому розділі ми бачили приклад рівняння стану для ідеального газу $f(p, V, T) = pV - nRT = 0$.

До цього часу ми представили кілька фізичних властивостей, які мають відношення до термодинаміки термодинамічної системи, таких як її об'єм, тиск і температура. Ми можемо розділити ці кількості на дві загальні категорії. Кількість, пов'язана з кількістю речовини, є великою змінною, такою як об'єм і кількість молей. Іншими властивостями системи є **інтенсивні змінні**, такі як тиск і температура. **Екстенсивна змінна** подвоює своє значення, якщо кількість речовини в системі подвоюється, за умови, що всі інтенсивні змінні залишаються незмінними. Наприклад, об'єм або загальна енергія системи подвоїться, якщо ми подвоїмо кількість речовини в системі, утримуючи температуру й тиск системи незмінними.

3.2. Робота, тепло та внутрішня енергія

Навчальні цілі

Після вивчення цього розділу ви зможете:

- Описати роботу, яку виконує система, передачу тепла між об'єктами та зміну внутрішньої енергії системи
- Розрахувати роботу, теплопередачу та зміну внутрішньої енергії за допомогою простого процесу

Раніше в механіці ми обговорювали поняття роботи та енергії. Приклади та відповідні питання теплопередачі між різними об'єктами також обговорювалися в попередніх розділах. Тут ми хочемо розширити ці поняття до термодинамічної системи та її середовища. Зокрема, у двох попередніх розділах ми детально розглянули поняття тепла та теплообміну. Тут ми хочемо зрозуміти, як робота виконується термодинамічною системою або над нею; як тепло передається між системою та її середовищем; і як змінюється повна енергія системи під впливом виконаної роботи і теплопередачі.

Робота, виконана системою

Сила, створена з будь-якого джерела, може виконувати роботу, переміщуючи об'єкт через переміщення. Тоді як же працює термодинамічна система? На рис. 3.4 зображено газ, який утримується в циліндрі, який має рухомий поршень на одному кінці.

Якщо газ розширюється проти поршня, він діє на всій відстані і виконує роботу над поршнем. Якщо поршень стискає газ під час його руху всередину, тоді виконується робота — у цьому випадку над газом. Роботу, пов'язану з такими змінами об'єму, можна визначити наступним чином: нехай тиск газу на торці поршня дорівнює p . Тоді сила газу, що діє на поршень, дорівнює pA , де A — площа торця. Коли поршень штовхається назовні на нескінченно малу відстань dx , величина роботи, виконаної газом, дорівнює:

$$dW = Fdx = pAdx.$$

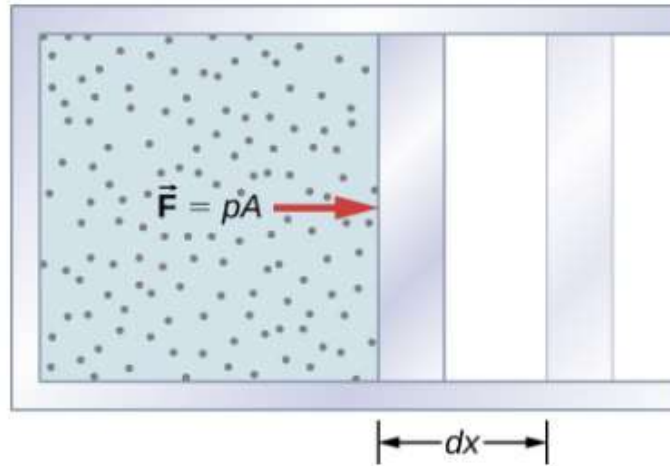


Рис. 3.4. Робота, виконана замкнутим газом під час переміщення поршня на відстань dx , задана $dW = Fdx = pdV$

Оскільки зміна об'єму газу дорівнює $dV = adx$, це стає рівним

$$dW = pdV. \quad (3.3)$$

Для кінцевої зміни об'єму від V_1 до V_2 ми можемо проінтегрувати це рівняння, щоб знайти чисту роботу

$$W = \int_{V_1}^{V_2} pdV. \quad (3.4)$$

Цей інтеграл має значення лише для квазістатичного процесу, що означає процес, який відбувається нескінченно малими кроками, підтримуючи систему в тепловій рівновазі. (Ми розглянемо цю ідею більш детально далі в цьому розділі.) Тільки тоді між тиском і об'ємом існує чітко визначений математичний зв'язок (рівняння стану). Це співвідношення може бути зображено на pV -діаграмі залежності тиску від об'єму, де крива є зміною стану. Ми можемо апроксимувати такий процес як той, що відбувається повільно, через ряд станів рівноваги. Інтеграл інтерпретується графічно як площа під кривою pV (заштрихована область на рис. 3.5). Робота, яку виконує газ, додатна при розширенні та від'ємна при стисненні.

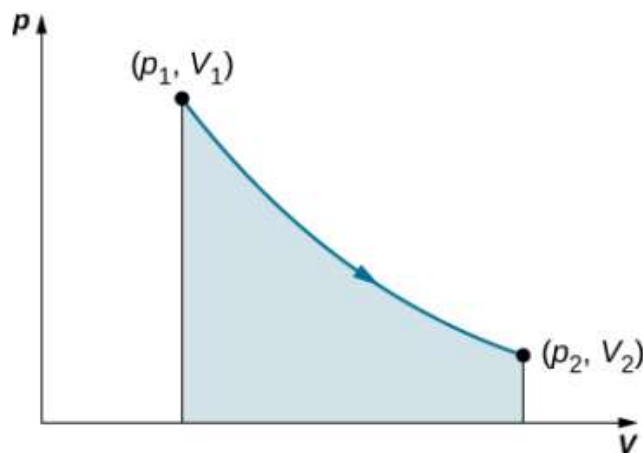


Рис. 3.5. Коли газ повільно розширюється внаслідок роботи, виконаної системою, це представлено заштрихованою областю під кривою pV

Розглянемо два процеси за участю ідеального газу, які представлені шляхами AC і ABC на рис. 3.6. Перший процес — це ізотермічне розширення, коли об'єм газу змінюється від V_1 до V_2 . Цей ізотермічний процес представлений кривою між точками A і C . Газ підтримується при постійній температурі T , підтримуючи його в тепловій рівновазі з тепловим резервуаром при цій температурі. З рівняння 3.4 і закону ідеального газу,

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{nRT}{V} \right) dV.$$

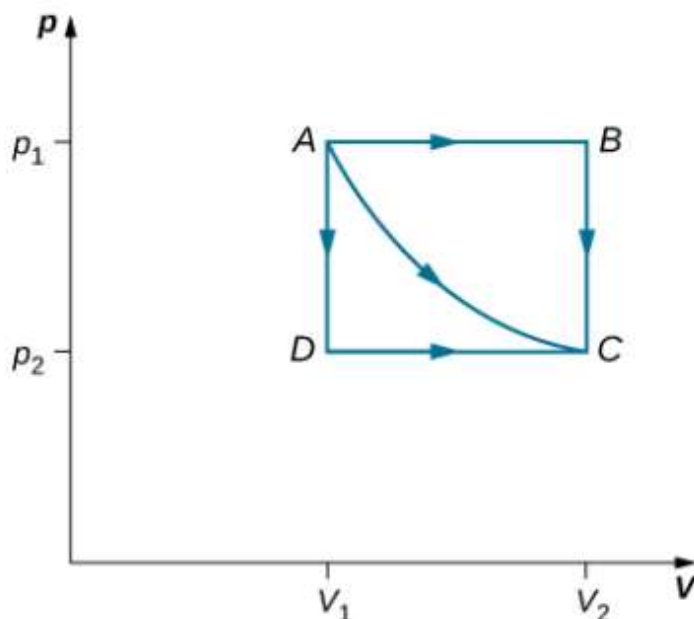


Рис. 3.6 Шляхи ABC , AC і ADC представляють три різні квазістатичні переходи між рівноважними станами A і C .

Розширення є ізотермічним, тому T залишається постійним протягом усього процесу. Оскільки n і R також постійні, єдиною змінною в інтегральному виразу є V , тому робота, виконана ідеальним газом в ізотермічному процесі, дорівнює:

$$W = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Зауважте, що якщо $V_2 > V_1$ (розширення), W додатне, як і очікувалося. Прямі лінії від A до B , а потім від B до C представляють інший процес. Тут газ під тиском спочатку розширюється ізобарно (постійний тиск) і квазістатично від V_1 до V_2 , після чого він квазістатично охолоджується при постійному об'ємі V_2 , поки його тиск не впаде до p_2 . Від A до B тиск постійний при p_1 , тому робота на цій частині шляху дорівнює

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p_1 \int_{V_1}^{V_2} dV = p_1(V_2 - V_1).$$

Від B до C об'єм не змінюється, а тому робота не виконується. На ділянці ABC робота буде дорівнювати:

$$W = p_1(V_2 - V_1) + 0 = p_1(V_2 - V_1)$$

Порівняння виразів для роботи, виконаної газом у двох процесах на рис. 3.6, показує, що вони досить різні. Це ілюструє дуже важливу властивість

термодинамічної роботи: вона залежить від шляху. Ми не можемо визначити роботу, виконану системою під час переходу від одного стану рівноваги до іншого, якщо не знаємо її термодинамічний шлях. Різні значення твору пов'язані з різними шляхами.

ПРИКЛАД 3.1. Ізотермічне розширення газу Ван-дер-Ваальса

Дослідження газу Ван-дер-Ваальса вимагають пристосування до закону ідеального газу, який враховує, що молекули газу мають певний об'єм (див. Кінетичну теорію газів). Один моль газу Ван-дер-Ваальса має рівняння стану

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

де a і b є двома параметрами для конкретного газу. Припустимо, що газ ізотермічно та квазістатично розширюється від об'єму V_1 до об'єму V_2 . Яку роботу виконує газ під час розширення?

Стратегія

Оскільки задано рівняння стану, ми можемо використовувати рівняння 3.4, щоб виразити тиск через V і T . Крім того, температура T є константою в ізотермічних умовах, тому V стає єдиною змінною змінною під інтегралом.

Розв'язання

Щоб обчислити цей інтеграл, ми повинні виразити p як функцію V . З наведеного рівняння стану тиск газу дорівнює:

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

Оскільки T є постійним за ізотермічних умов, робота, виконана 1 моль газу Ван-дер-Ваальса при розширенні від об'єму V_1 до об'єму V_2 , таким чином буде дорівнювати:

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

Обговорення.

Беручи до уваги об'єм молекул, вираз для роботи є набагато складнішим. Однак якщо ми встановимо $a = 0$ і $b = 0$, тоді побачимо, що вираз для роботи точно відповідає роботі, виконаній ізотермічним процесом для одного моля ідеального газу.

ПЕРЕВІРТЕ СВОЄ РОЗУМІННЯ 3.1.

Яку роботу виконує газ, як показано на рис. 3.6, коли він розширюється квазістатично вздовж шляху ADC?

Внутрішня енергія

Внутрішня енергія термодинамічної системи, за визначенням, є сумою механічних енергій усіх молекул або частинок системи. Якщо кінетична та потенційна енергії молекули і дорівнюють і відповідно, тоді внутрішня енергія системи є середнім значенням повної механічної енергії всіх об'єктів: де підсумовується за всіма молекулами системи, а стовпчики – за K і U позначають середні значення. Кінетична енергія окремої молекули включає внески внаслідок її обертання та вібрації, а також її поступальну енергію, де це швидкість молекули, виміряна відносно центру маси системи. Потенціальна енергія пов'язана лише з взаємодією між молекулою і та іншими молекулами системи. Насправді ні місце розташування системи, ні її рух не мають значення для внутрішньої енергії. На внутрішню енергію системи не впливає переміщення її з підвалу на дах 100-поверхового будинку або розміщення на рухомому поїзді. В ідеальному одноатомному газі кожна молекула є одним атомом. Отже, немає кінетичної енергії обертання або коливань. Крім того, немає міжатомних взаємодій (незважаючи на зіткнення), тому, який ми встановлюємо рівним нулю. Таким чином, внутрішня енергія обумовлена лише кінетичною енергією поступального руху. З обговорення в попередньому розділі ми знаємо, що середня кінетична енергія молекули в ідеальному одноатомному газі становить $\frac{3}{2}kT$, де T – температура газу за Кельвіном. Отже, середня механічна енергія на молекулу ідеального одноатомного газу також дорівнює тому, що внутрішня енергія - це просто кількість молекул, помножена на середню механічну енергію на молекулу. Таким чином, для n молей ідеального одноатомного газу

Зауважте, що внутрішня енергія заданої кількості ідеального одноатомного газу залежить лише від температури і повністю не залежить від тиску та об'єму газу. Для інших систем внутрішню енергію неможливо виразити так просто. Однак збільшення внутрішньої енергії часто може бути пов'язане з підвищенням температури. З нульового закону термодинаміки ми знаємо, що коли дві системи поміщаються в тепловий контакт, вони врешті-решт досягають теплової рівноваги, в цей момент вони мають однакову температуру. Як приклад, припустимо, що ми змішуємо два одноатомні ідеальні газу. Тепер енергія на молекулу ідеального одноатомного газу пропорційна його температурі. Таким чином, коли два газу змішуються, молекули більш гарячого газу повинні втратити енергію, а молекули холоднішого газу повинні отримати енергію. Це триває до тих пір, поки не буде досягнуто теплової рівноваги, коли температура, а отже, і середня кінетична енергія поступального руху на молекулу, однакові для обох газів. Підхід до рівноваги для реальних систем дещо складніший, ніж для ідеального одноатомного газу. Тим не менш, ми все ще можемо сказати, що енергія обмінюється між системами, поки їх температури не будуть однаковими.

3.3. Вивчення першого закону термодинаміки

Навчальні цілі

Після вивчення цього розділу ви зможете:

- Сформулювати перший закон термодинаміки та пояснити його застосування

- Поясніть, як теплообмін, виконана робота та зміна внутрішньої енергії пов'язані в будь-якому термодинамічному процесі.

Тепер, коли ми побачили, як обчислити внутрішню енергію, теплоту та роботу, виконану для термодинамічної системи, що зазнає змін під час певного процесу, ми можемо побачити, як ці величини взаємодіють, впливаючи на кількість змін, які можуть відбутися. Ця взаємодія визначається першим законом термодинаміки. Британському вченому та письменнику К. П. Сноу (1905–1980) приписують жарт про чотири закони термодинаміки. Його жартівливе твердження про перший закон термодинаміки стверджує: «ви не можете виграти», або, іншими словами, ви не можете отримати з системи більше енергії, ніж ви вкладаєте в неї. У цьому розділі ми побачимо, яку роль відіграють внутрішня енергія, тепло та робота в першому законі термодинаміки. Припустимо, що Q представляє теплообмін між системою та навколишнім середовищем, а W — це робота, виконана системою або над нею. Перший закон стверджує, що зміна внутрішньої енергії цієї системи визначається як $Q - W$. Оскільки додане тепло збільшує внутрішню енергію системи, Q додатне, коли воно додається до системи, і негативне, коли воно видаляється із системи. Коли газ розширюється, він виконує роботу і його внутрішня енергія зменшується. Таким чином, W є позитивним, коли робота виконується системою, і негативним, коли робота виконується над системою. У таблиці 3.1 наведено цю угоду про знаки. Перший закон термодинаміки формулюється так:

Перший закон термодинаміки

З кожним рівноважним станом системи пов'язана її внутрішня енергія E_{int} . Зміна E_{int} для будь-якого переходу між двома рівноважними станами

$$\Delta E_{int} = Q - A, \quad (3.7)$$

де Q і W представляють, відповідно, тепло, яким обмінюється системою, і роботу, виконану системою або над нею.

Таблиця 3.1

Термодинамічні умовні знаки для тепла та роботи

Процес	Конвенція
Тепло, що додається до системи	$Q > 0$
Тепло, що відводиться від системи	$Q < 0$
Робота, виконана системою	$W > 0$
Робота, виконана над системою	$W < 0$

Перший закон — це твердження про збереження енергії. Він говорить нам, що система може обмінюватися енергією з навколишнім середовищем шляхом передачі тепла та виконання роботи. Таким чином, чиста енергія обміну дорівнює зміні повної механічної енергії молекул системи (тобто внутрішньої енергії системи). Таким чином, якщо система ізольована, її внутрішня енергія повинна залишатися постійною. Хоча Q і W залежать від термодинамічного шляху між двома рівноважними станами, їх різниця $Q - W$ не залежить. На

рисунку 3.7 показана pV -діаграма системи, яка здійснює перехід від A до B різними термодинамічними шляхами.

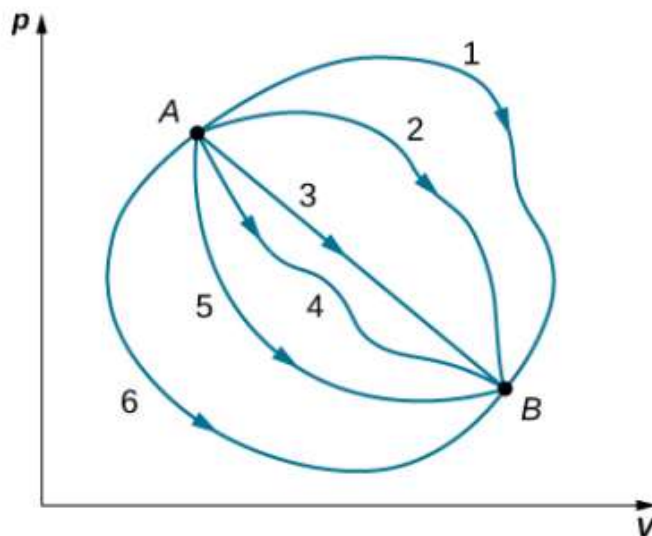


Рис. 3.7. Різні термодинамічні шляхи, якими проходить система при переході зі стану A в стан B . Для всіх переходів зміна внутрішньої енергії системи $\Delta E_{int} = Q - A$ однакова

Уздовж шляху 1 система поглинає тепло Q_1 і виконує роботу A_1 , уздовж шляху 2 , вона поглинає тепло Q_2 і виконує роботу A_2 і так далі. Значення Q_i і A_i можуть змінюватися від шляху до шляху, але ми маємо

$$Q_1 - W_1 = Q_2 - W_2 = \dots = Q_i - W_i = \dots,$$

або

$$\Delta E_{int1} = \Delta E_{int2} = \dots = \Delta E_{inti} = \dots$$

Тобто зміна внутрішньої енергії системи між A і B не залежить від шляху. У розділі про потенціальну енергію та збереження енергії ми зустрілися з іншою величиною, незалежною від шляху: зміною потенціальної енергії між двома довільними точками простору. Ця зміна являє собою мінус роботи, виконаної консервативною силою між двома точками. Потенціальна енергія є функцією просторових координат, тоді як внутрішня енергія є функцією термодинамічних змінних. Наприклад, ми можемо написати $E_{int}(T, p)$ для внутрішньої енергії. Такі функції, як внутрішня енергія та потенціальна енергія, відомі як функції стану, оскільки їхні значення залежать виключно від стану системи.

Часто перший закон використовується в його диференціальній формі:

$$dE_{int} = dQ - dA, \quad (3.8)$$

де dE_{int} нескінченно мала зміна внутрішньої енергії, коли нескінченно мала кількість тепла dQ обмінюється з системою, а нескінченно мала кількість роботи dW виконується з додатним знаком або негативним знаком над системою.

ІНТЕРАКТИВ

Перегляньте цей сайт (<https://openstax.org/1/211stlawthermo>), щоб дізнатися про перший закон термодинаміки. Спочатку закачайте в камеру кілька молекул важких видів. Потім пограйте, виконуючи роботу (штовхаючи стіну праворуч, де знаходиться людина), щоб побачити, як змінюється внутрішня енергія (за температурою). Потім подивіться, як додане тепло змінює внутрішню енергію. Нарешті, ви можете встановити постійний параметр, такий як температура, і побачити, що відбувається, коли ви виконуєте роботу, щоб підтримувати температуру постійною (Примітка: спочатку ви можете побачити зміни в цих змінних, якщо швидко рухаєтеся в симуляції, але в кінцевому підсумку це значення повернеться до свого рівноважного значення).

3.4. Термодинамічні процеси

Навчальні цілі

Після вивчення цього розділу ви зможете:

- Дати визначення термодинамічного процесу
- Розрізняти квазістатичні та неквазістатичні процеси
- Обчислювати фізичні величини, такі як передане тепло, виконана робота та зміна внутрішньої енергії для ізотермічних, адіабатичних і циклічних термодинамічних процесів.

Розв'язуючи задачі з механіки, ми виділяємо розглядуване тіло, аналізуємо зовнішні сили, що діють на нього, а потім використовуємо закони Ньютона, щоб передбачити його поведінку. У термодинаміці ми використовуємо подібний підхід. Ми починаємо з визначення частини Всесвіту, яку хочемо вивчити; вона також відома як наша система. (Ми визначили систему на початку цього розділу як будь-що, чії властивості цікавлять нас; це може бути окремий атом або вся Земля.) Після того, як нашу систему вибрано, ми визначаємо, як середовище або оточення взаємодіють з системою. Нарешті, зрозумівши взаємодію, ми вивчаємо теплову поведінку системи за допомогою законів термодинаміки. Теплова поведінка системи описується в термінах термодинамічних змінних. Для ідеального газу цими змінними є тиск, об'єм, температура та кількість молекул або молей газу. Різні типи систем зазвичай характеризуються різними наборами змінних. Наприклад, термодинамічними змінними для розтягнутої гумової стрічки є натяг, довжина, температура та маса. Стан системи може змінюватися в результаті її взаємодії з навколишнім середовищем. Зміни в системі можуть бути швидкими чи повільними, великими чи малими. Спосіб, яким стан системи може змінюватися з початкового стану в кінцевий, називається термодинамічним процесом. Для аналітичних цілей у термодинаміці корисно розділити процеси на квазістатичні та неквазістатичні, як ми зараз пояснимо.

Квазістатичні та неквазістатичні процеси.

Квазістатичний процес відноситься до ідеалізованого або уявного процесу, коли зміна стану відбувається нескінченно повільно, так що в кожен момент можна вважати, що система перебуває в термодинамічній рівновазі сама з собою і з навколишнім середовищем. Наприклад, уявіть собі нагрівання 1 кг води від температури 20°C до 21°C з постійним тиском 1 атмосфера. Щоб нагрівати воду дуже повільно, ми можемо уявити, що ємність з водою поміщаємо у велику ванну, яку можна повільно нагрівати, щоб температура ванни могла нескінченно повільно зростати від 20°C до 21°C . Якщо ми наллємо 1 кг води безпосередньо у ванну при 20°C , температура води швидко підвищиться до 21°C неквазістатичним способом. Квазістатичні процеси відбуваються досить повільно, щоб система залишалася в термодинамічній рівновазі в кожен мить, незважаючи на те, що система змінюється з часом. Термодинамічна рівновага системи необхідна для того, щоб система мала чітко визначені значення макроскопічних властивостей, таких як температура і тиск системи в кожен момент процесу. Тому квазістатичні процеси можна показати як чітко визначені шляхи в просторі станів системи. Оскільки квазістатичні процеси не можуть бути повністю реалізовані при будь-якій кінцевій зміні системи, то всі процеси в природі є неквазістатичними. Приклади квазістатичних і неквазістатичних процесів показано на рис. 3.8.

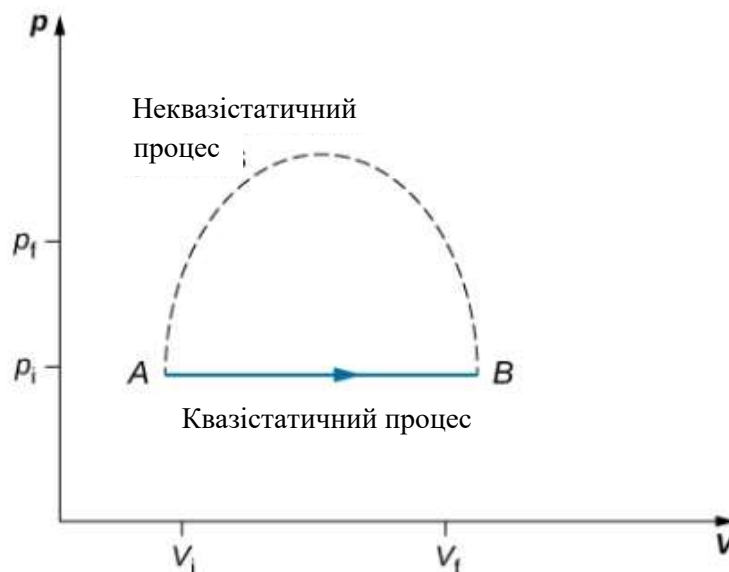


Рис. 3.8. Квазістатичні та неквазістатичні процеси між станами A та B газу. У квазістатичному процесі шлях процесу між A і B можна намалювати на діаграмі стану, оскільки відомі всі стани, через які проходить система. У неквазістатичному процесі стани між A і B невідомі, і, отже, неможливо намалювати шлях. Він може йти за пунктирною лінією, як показано на малюнку, або мати зовсім інший шлях

Незважаючи на те, що всі кінцеві зміни повинні відбуватися по суті неквазістатично на певному етапі зміни, ми можемо уявити виконання нескінченної кількості квазістатичних процесів, що відповідають кожному

квазістатичному процесу. Оскільки квазістатичні процеси можна аналізувати аналітично, у цій книзі ми здебільшого вивчаємо квазістатичні процеси. Ми вже бачили, що в квазістатичному процесі робота газу визначається як pdV .

Ізотермічні процеси

Ізотермічний процес — це зміна стану системи при постійній температурі. Цей процес виконується підтримкою системи в тепловій рівновазі за допомогою великої теплової ванни під час процесу. Нагадаємо, що тепла ванна — це ідеалізована «нескінченно» велика система, температура якої не змінюється. На практиці температура кінцевої ванни контролюється додаванням або видаленням кінцевої кількості енергії залежно від обставин. Як ілюстрацію ізотермічного процесу розглянемо циліндр з газом із рухомим поршнем, занурений у великий резервуар з водою, температура якого підтримується постійною. Оскільки поршень вільно рухається, внутрішній тиск P_{in} урівноважується зовнішнім тиском P_{out} за допомогою деяких вантажів на поршні, як показано на рис. 3.9.

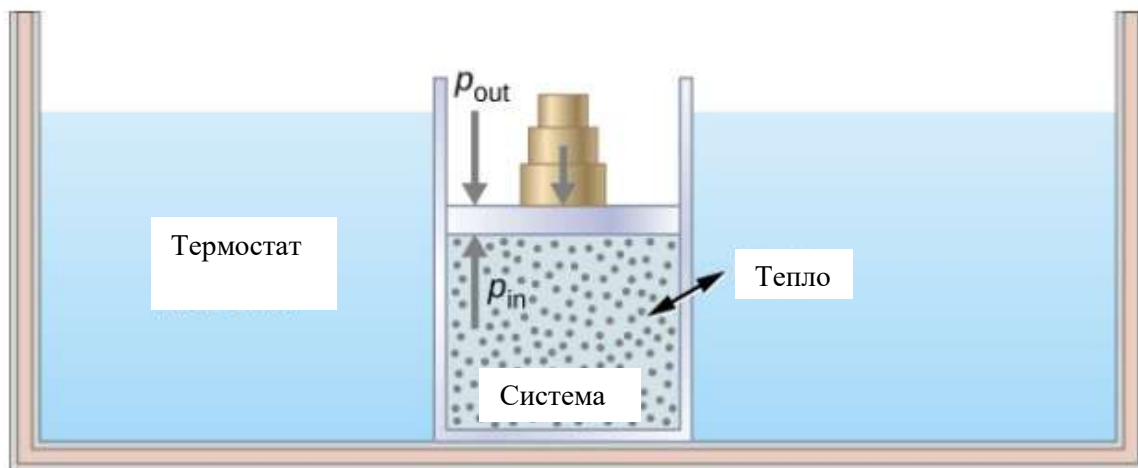


Рис. 3.9 Розширення системи при постійній температурі. Зняття тягарів на поршні призводить до дисбалансу сил на поршні, що змушує поршень рухатися вгору. Коли поршень рухається вгору, температура миттєво знижується, що спричиняє перетікання тепла від теплової ванни до системи. Енергія для руху поршня зрештою надходить від теплової ванни

Під час зняття ваги з поршня виникає дисбаланс сил на поршні. Сумарна відмінна від нуля сила на поршні призведе до прискорення поршня, що призведе до збільшення об'єму. Розширення газу охолоджує газ до нижчої температури, що робить можливим надходження тепла з теплової ванни в систему, поки температура газу не скинеться до температури теплової ванни. Якщо ваги знімати нескінченно малими кроками, тиск у системі знижується нескінченно повільно. Таким чином, ізотермічний процес можна проводити квазістатично. Ізотермічна лінія на діаграмі (p , V) представлена кривою лінією від початкової точки A до кінцевої точки B , як показано на рис. 3.10. Для ідеального газу

ізотермічний процес є гіперболічним, оскільки для ідеального газу при постійній температурі $p \propto \frac{1}{V}$.

Ізотермічний процес, який вивчається в цьому розділі, виконується квазістатично, оскільки, щоб бути ізотермічним протягом усієї зміни об'єму, ви повинні мати можливість визначити температуру системи на кожному кроці, що можливо, лише якщо система постійно перебуває в тепловій рівновазі. Система повинна вийти з рівноваги, щоб стан змінився, але для квазістатичних процесів ми уявляємо, що процес здійснюється нескінченно малими кроками, так що ці відхилення від рівноваги можна зробити настільки короткими та невеликими, як нам заманеться. Інші квазістатичні процеси, що представляють інтерес для газів, - це ізобарні та ізохорні процеси. **Ізобарний процес** — це процес, при якому тиск у системі не змінюється, тоді як **ізохорний процес** — це процес, при якому об'єм системи не змінюється.

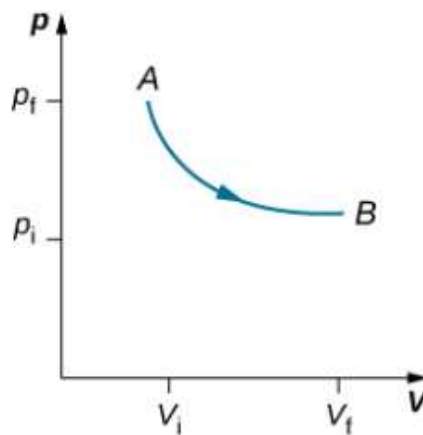


Рис. 3.10. Ізотермічне розширення від стану, позначеного *A*, до іншого стану, позначеного *B* на діаграмі pV . Крива відображає співвідношення між тиском і об'ємом ідеального газу при постійній температурі

Адіабатичні процеси

В адіабатичному процесі система ізольована від навколишнього середовища, так що, незважаючи на зміну стану системи, тепло не може входити або залишати систему, як показано на рис. 3.11.

Адіабатичний процес може здійснюватися як квазістатично, так і неквазістатично. Коли система розширюється адіабатично, вона повинна виконувати роботу проти зовнішнього світу, і тому її енергія падає, що відображається в зниженні температури системи. Адіабатичне розширення призводить до зниження температури, а адіабатичне стиснення — до підвищення температури. Ми знову обговорюємо адіабатичне розширення в розділі **Адіабатичні процеси для ідеального газу**.

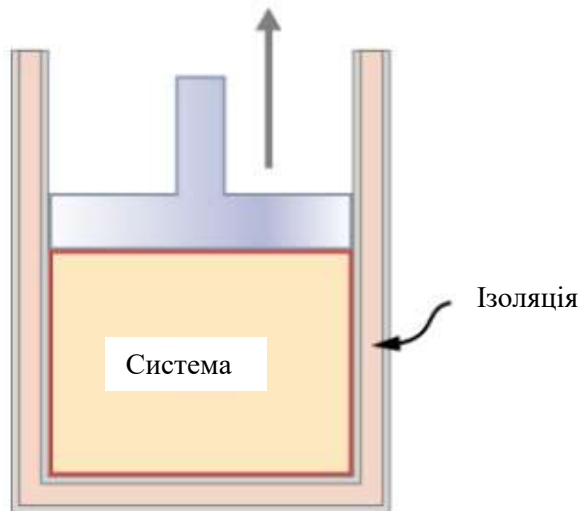


Рис. 3.11. Ізольований поршень з гарячим стисненим газом випускається. Поршень рухається вгору, об'єм збільшується, а тиск і температура зменшуються. Внутрішня енергія переходить в роботу. Якщо розширення відбувається протягом періоду часу, за який незначна кількість тепла може проникнути в систему, то процес називається адіабатним. В ідеалі під час адіабатичного процесу тепло не надходить і не виходить із системи

Циклічні процеси

Ми говоримо, що система проходить через циклічний процес, якщо стан системи наприкінці такий самий, як стан на початку. Таким чином, такі властивості стану, як температура, тиск, об'єм і внутрішня енергія системи, не змінюються протягом повного циклу: коли перший закон термодинаміки застосовується до циклічного процесу, ми отримуємо просте співвідношення між теплотою в системі та робота, виконана системою протягом циклу:

$$\Delta E_{int} = 0.$$

Якщо перший закон термодинаміки застосувати до циклічного процесу, ми отримаємо просте співвідношення між теплом, що надходить у систему, та роботою, виконаною системою протягом циклу:

$$Q = W \text{ (циклічний процес).}$$

Термодинамічні процеси також відрізняються тим, чи є вони оборотними.

Оборотний процес – це процес, який можна змусити повторити свій шлях шляхом диференціальних змін у середовищі. Таким чином, такий процес також повинен бути квазістатичним. Зауважте, однак, що квазістатичний процес не обов'язково є оборотним, оскільки можуть бути задіяні дисипативні сили. Наприклад, якби між поршнем і стінками циліндра, що містить газ, виникло тертя, енергія, втрачена на тертя, завадила б нам відтворити вихідні стани системи. Ми розглянули кілька термодинамічних процесів:

1. Ізотермічний процес, під час якого температура системи залишається сталою.
2. Адіабатичний процес, під час якого тепло не передається до системи або від неї.
3. Ізобарний процес, під час якого тиск системи не змінюється.

4. Ізохорний процес, під час якого об'єм системи не змінюється. Також відбувається багато інших процесів, які не підпадають під жодну з цих чотирьох категорій.

ІНТЕРАКТИВ

Перегляньте цей сайт (<https://openstax.org/l/21idegaspvdiag>), щоб налаштувати власний процес на діаграмі pV . Подивіться, чи можете ви обчислити значення, передбачені симуляцією для тепла, роботи та зміни внутрішньої енергії.

3.5. Теплоємність ідеального газу

Навчальні цілі

Після вивчення цього розділу ви зможете:

- Визначити теплоємність ідеального газу для конкретного процесу
- Обчислити питому теплоємність ідеального газу для ізобарного або ізохорного процесу
- Пояснити різницю між теплоємністю ідеального та реального газу
- Оцінити зміну питомої теплоємності газу в діапазонах температур.

Ми дізналися про питому теплоємність і молярну теплоємність у розділі **Температура та теплота**; однак ми не розглядали процес, у якому додається тепло. Ми робимо це в цьому розділі. Спочатку ми досліджуємо процес, у якому система має постійний об'єм, потім порівнюємо його з системою зі постійним тиском і показуємо, як пов'язані між собою їх питомі теплоємності. Почнемо з рис. 3.12, на якому зображено дві посудини A і B , кожна з яких містить 1 моль ідеального газу одного типу при температурі T і об'ємі V . Єдина відмінність між двома посудинами полягає в тому, що поршень у верхній частині A є фіксованим, тоді як верхня частина B може вільно рухатися проти постійного зовнішнього тиску p . Тепер ми розглянемо, що відбувається, коли температура газу в кожній посудині повільно підвищується до $T + dT$ з додаванням тепла.

Оскільки поршень посудини A нерухомий, об'єм газу, що міститься, не змінюється. Отже, газ не виконує роботи, і ми маємо з першого закону:

$$dE_{int} = dQ - dW = dQ.$$

Ми представляємо той факт, що теплообмін при постійному об'ємі відбувається шляхом запису

$$dQ = C_V ndT.$$

де C_V – молярна теплоємність при постійному об'ємі газу. Крім того, оскільки $dE_{int} = dQ$ для цього конкретного процесу,

$$dE_{int} = C_V ndT. \quad (3.9)$$

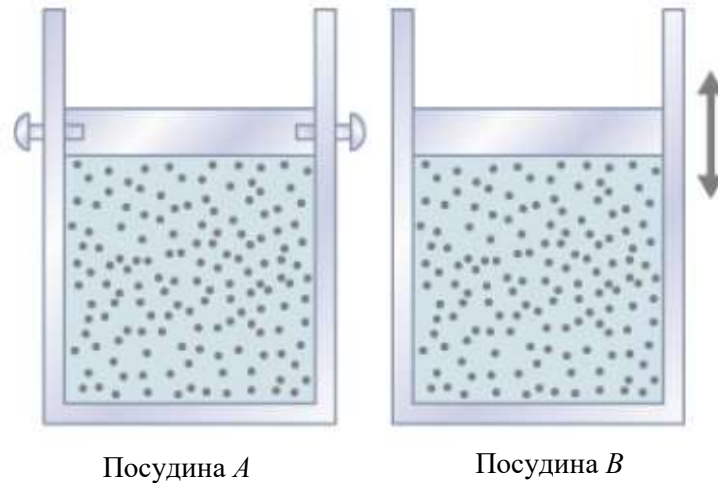


Рис. 3.12. Дві посудини ідентичні, за винятком того, що поршень у верхній частині А нерухомий, тоді як поршень у верхній частині В може вільно рухатися проти постійного зовнішнього тиску p

Ми отримали це рівняння, припускаючи, що об'єм газу фіксований. Однак внутрішня енергія є функцією стану, яка залежить лише від температури ідеального газу. Отже, $dE_{int} = C_V ndT$ дає зміну внутрішньої енергії ідеального газу для будь-якого процесу, що включає зміну температури dT . Коли газ у посудині В нагрівається, він розширюється проти рухомого поршня і виконує роботу $W = pdV$. У цьому випадку тепло додається при постійному тиску, і ми пишемо,

$$dQ = C_p ndT,$$

де C_p – молярна теплоємність при постійному тиску газу.

Крім того, оскільки ідеальний газ розширюється проти постійного тиску,

$$d(pV) = d(nRT)$$

тоді

$$pdV = nRdT.$$

Нарешті, додавши вирази для dQ і pdV до першого закону, ми отримаємо

$$dE_{int} = dQ - pdV = (C_p n - Rn)dT.$$

Ми знайшли dE_{int} як для ізохорного, так і для ізобарного процесу. Оскільки внутрішня енергія ідеального газу залежить тільки від температури, dE_{int} повинна бути однаковою для обох процесів. Таким чином,

$$C_V ndT = (C_p n - Rn)dT,$$

і тоді

$$C_p = C_V + R. \tag{3.10}$$

Виведення рівняння 3.10 ґрунтувалося лише на законі ідеального газу. Отже, це співвідношення є приблизно дійсним для всіх розріджених газів, будь то одноатомні, як He, двоатомні O_2 або багатоатомні, як CO_2 . У попередньому розділі ми виявили, що молярна теплоємність ідеального газу при постійному об'ємі дорівнює

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

де i є числом ступенів свободи молекули в системі. У табл. 3.3 наведені молярні теплоємності деяких розріджених ідеальних газів при кімнатній температурі. Теплоємність реальних газів дещо вища, ніж передбачена виразами C_p і C_v наведеними в рівнянні 3.10. Це вказує на те, що коливальний рух багатоатомних молекул є значним навіть за кімнатної температури. Тим не менш, різниця $C_p - C_v$ в молярних теплоємностях дуже близька до R , навіть для багатоатомних газів.

Таблиця 3.3

Молярна теплоємність розбавлених ідеальних газів при кімнатній температурі

Тип молекули	Газ	C_p (Дж/моль К)	C_v (Дж/моль К)	$C_p - C_v$ (Дж/моль К)
Одноатомний	ідеальний	$\frac{5}{2}R = 20,79$	$\frac{3}{2}R = 12,47$	$R = 8,31$
Двоатомний	ідеальний	$\frac{7}{2}R = 29,10$	$\frac{5}{2}R = 20,79$	$R = 8,31$
Багатоатомний	ідеальний	$4R = 33,26$	$3R = 24,94$	$R = 8,31$

3.6. Адіабатичні процеси для ідеального газу

Навчальні цілі

Після вивчення цього розділу ви зможете:

- Дати визначення адіабатичного розширення ідеального газу
- Продемонструвати якісну різницю між адіабатним та ізотермічним розширенням

Коли ідеальний газ стискається адіабатично ($Q = 0$), виконується робота над ним і підвищується його температура; при адіабатичному розширенні газ виконує роботу і його температура падає. Адіабатичні стиснення фактично відбуваються в циліндрах автомобіля, де стиснення газоповітряної суміші відбувається настільки швидко, що суміш не встигає теплообмінитися з навколишнім середовищем. Тим не менш, оскільки під час стиснення над сумішшю виконується робота, її температура значно підвищується. Насправді підвищення температури може бути настільки великим, що суміш може вибухнути без додавання іскри. Через такі вибухи, оскільки вони не розраховані на час, автомобіль погано їздить — зазвичай він «стукає». Оскільки температура займання підвищується разом із октановим числом бензину, один із способів подолати цю проблему — використовувати бензин з вищим октановим числом. Іншим цікавим адіабатичним процесом є вільне розширення газу. На рис. 3.13 показано газ, обмежений мембраною з одного боку двокамерного теплоізолюваного контейнера. Коли мембрана проколюється, газ виривається в порожню сторону контейнера, тим самим вільно розширюючись. Оскільки газ розширюється «проти вакууму» ($p = 0$), він не працює, а оскільки посудина

теплоізолювана, розширення є адіабатним. З $Q = 0$ і $W = 0$ в першому законі $\Delta E_{int} = 0$, $\Delta E_{int_i} = \Delta E_{int_f}$ для вільного розширення.

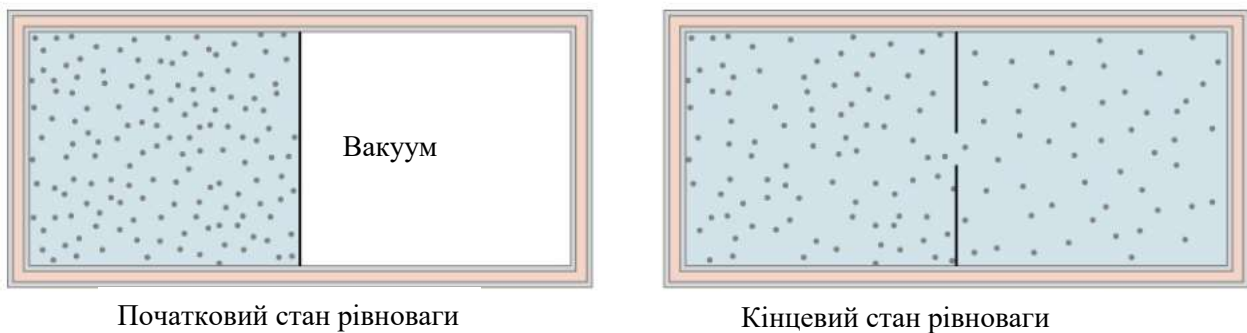


Рис. 3.13. Газ у лівій камері вільно розширюється в праву камеру, коли мембрану проколюють

Якщо газ ідеальний, внутрішня енергія залежить тільки від температури. Отже, коли ідеальний газ вільно розширюється, його температура не змінюється. Квazистатичне, адіабатичне розширення ідеального газу зображено на рис. 3.14, де зображено ізолюваний циліндр, що містить 1 моль ідеального газу.

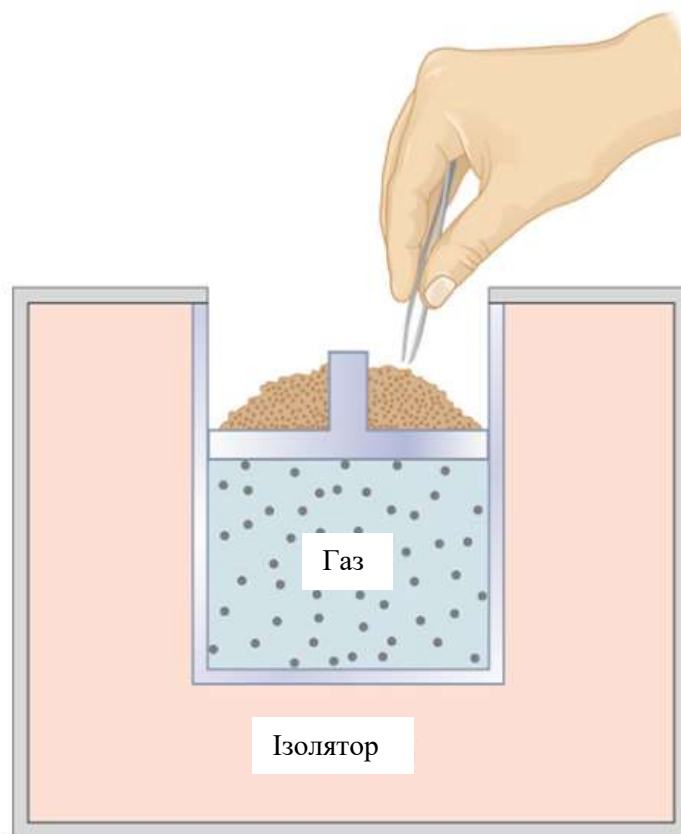


Рис. 3.14. Коли пісок видаляється з поршня по зерну за раз, газ розширюється адіабатично та квazистатично в ізолюваній посудині

Газ змушений розширюватися квazистатично, видаляючи по одній піщинці з верхньої частини поршня. Коли газ розширюється на dV , зміна його температури дорівнює dT . Робота, яку виконує газ при розширенні

$dW = pdV, dQ = 0$, пояснюється тим, що циліндр ізольований; і зміна внутрішньої енергії газу, з рівняння 3.9, буде дорівнювати $dE_{int} = C_V ndT$.

Отже, з першого закону,

$$C_V ndT = 0 - pdV = -pdV,$$

тобто,

$$dT = -\frac{pdV}{C_V n}.$$

Крім того, для 1 моль ідеального газу

$$d(pV) = d(nRT),$$

тоді

$$pdV + Vdp = nRdT,$$

$$dT = \frac{pdV + Vdp}{nR}$$

і тепер ми маємо два рівняння для dT . Прирівнюючи їх, ми знаходимо, що

$$C_V nVdp + (C_V n + nR)pdV = 0.$$

Тепер ми ділимо це рівняння на npV і використовуємо $C_p = C_V + R$.

Тоді нам залишається,

$$C_V \frac{dp}{p} + C_p \frac{dV}{V} = 0,$$

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

де γ ми визначаємо як відношення молярних теплоємностей:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V}. \quad (3.11)$$

Таким чином,

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

і

$$\ln p + \gamma \ln V = \text{const.}$$

Нарешті, використовуючи $\ln(A^x) = x \ln A$ та $\ln AB = \ln A + \ln B$ ми можемо записати це у формі

$$pV^\gamma = \text{const.} \quad (3.12)$$

Це рівняння є умовою, якій повинен підкорятися ідеальний газ у квазі-статичному адіабатичному процесі. Наприклад, якщо ідеальний газ здійснює квазістатичний адіабатичний перехід від стану з тиском p_1 і об'ємом V_1 до стану з p_2 і V_2 тоді має бути вірно $p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$.

Адіабатичну умову рівняння 3.12 можна записати в термінах інших пар термодинамічних змінних шляхом поєднання його із законом ідеального газу. Роблячи це, ми знаходимо, що

$$p^{1-\gamma} T^\gamma = \text{const.} \quad (3.13)$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{const.} \quad (3.14)$$

Оборотне адіабатичне розширення ідеального газу представлено на pV -діаграмі на рис. 3.15. Нахил кривої в будь-якій точці дорівнює:

$$\frac{dp}{dV} = \frac{d}{dV} \left(\frac{\text{constant}}{V^\gamma} \right) = -\gamma \frac{p}{V}.$$

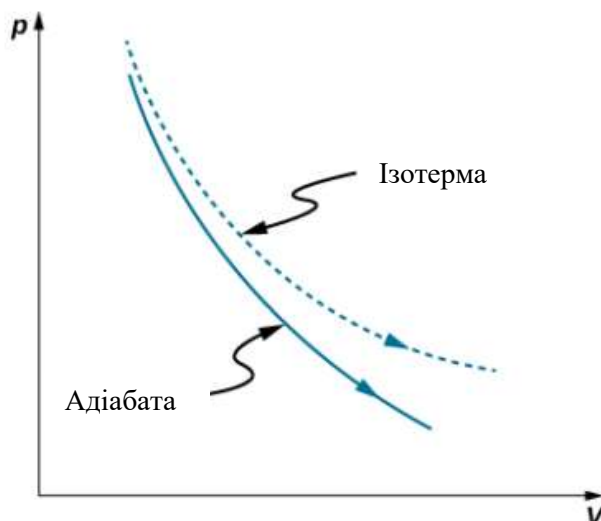


Рис. 3.15. Квазістатичне адіабатичне та ізотермічне розширення ідеального газу

Пунктирна крива, показана на цій діаграмі pV , представляє ізотермічне розширення, де T (і, отже, pV) є постійним. Нахил цієї кривої буде нам корисний, коли ми будемо розглядати другий закон термодинаміки в наступному розділі. Цей нахил

$$\frac{dp}{dV} = \frac{d}{dV} \left(\frac{nRT}{V^\gamma} \right) = -\frac{p}{V}$$

пояснюється тим, що $\gamma > 1$ і ізотермічна крива не така крута, як для адіабатичного розширення.

РОЗДІЛ 4

ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

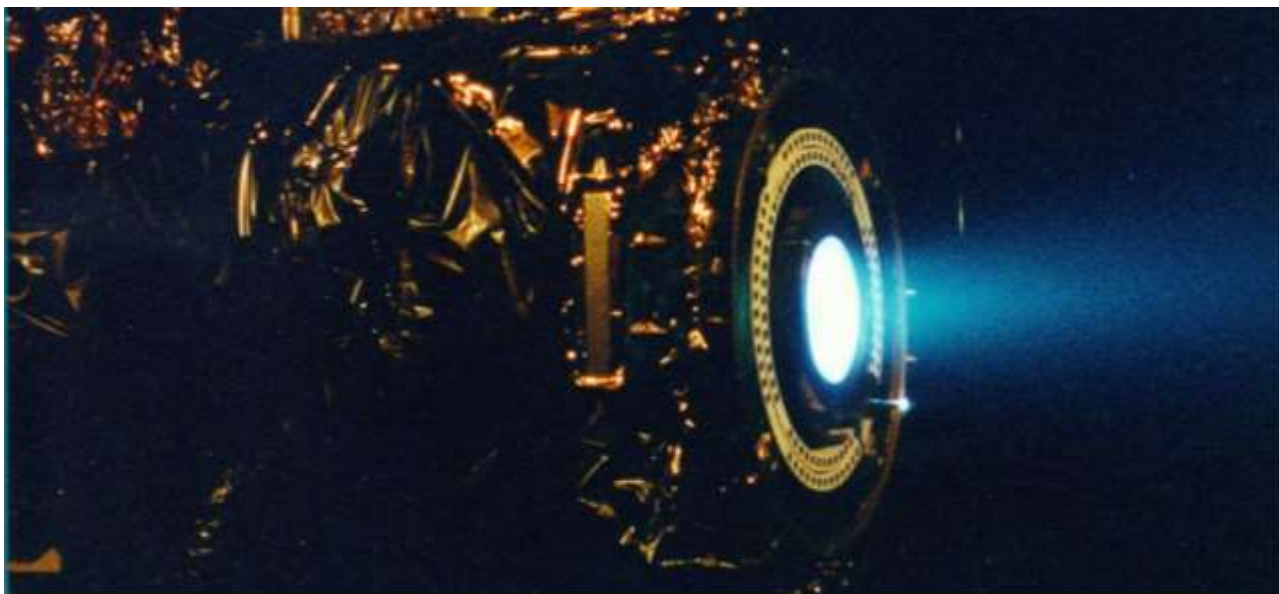


Рис. 4.1 Ксеноновий іонний двигун від Лабораторії реактивного руху показує слабе синє світіння заряджених атомів, що випускаються з двигуна. Іонний двигун є першим нехімічним двигуном, який використовувався як основний засіб руху космічного корабля

ВСТУП

Відповідно до першого закону термодинаміки, єдині процеси, які можуть відбуватися, це ті, які зберігають енергію. Але це не може бути єдиним обмеженням, накладеним природою, тому що багато, здавалося б, можливих термодинамічних процесів, які б зберігали енергію, не відбуваються. Наприклад, коли два тіла перебувають у тепловому контакті, тепло ніколи не переходить від більш холодного тіла до теплішого, хоча це не заборонено першим законом. Отже, деякі інші термодинамічні принципи повинні керувати поведінкою фізичних систем. Одним із таких принципів є другий закон термодинаміки, який обмежує використання енергії в межах джерела. Енергія не може довільно переходити від одного об'єкта до іншого, так само як ми не можемо передати тепло від холодного об'єкта до гарячого без виконання роботи. Ми не можемо відокремити вершки від кави без хімічного процесу, який змінює фізичні характеристики системи або її середовища. Ми не можемо використовувати внутрішню енергію, що зберігається в повітрі, щоб рухати автомобіль, або використовувати енергію океану, щоб керувати кораблем, не порушуючи щось навколо цього об'єкта.

У розділі, присвяченому першому закону термодинаміки, ми почали нашу дискусію з жарту К. П. Сноу, який стверджував, що перший закон означає «ви не можете виграти». Він перефразував другий закон так: «Ви не можете бути безбитковими, хіба що в дуже холодний день». Якщо у вас нуль кельвінів, ви не можете перетворити 100% теплової енергії в роботу.

Ми починаємо з обговорення спонтанних процесів і пояснюємо, чому для деяких процесів потрібна робота, навіть якщо енергія була б збережена.

4.1 Оборотні та незворотні процеси

Навчальні цілі

Після вивчення цього розділу ви зможете:

- Визначати оборотні та необоротні процеси
- Сформулювати другий закон термодинаміки через необоротний процес.

Розглянемо ідеальний газ, який утримується в половині теплоізованого контейнеру біля стінки посередині контейнера. Інша половина контейнера знаходиться під вакуумом, і всередині немає молекул. Тепер, якщо ми швидко приберемо стінку в середині, газ розшириться і негайно заповнить весь контейнер, як показано на рис. 4.2. Оскільки половина контейнера знаходиться під вакуумом до того, як газ там розшириться, ми не очікуємо, що система виконає будь-яку роботу, $W = 0$, оскільки вакуум не діє на газ під час розширення.

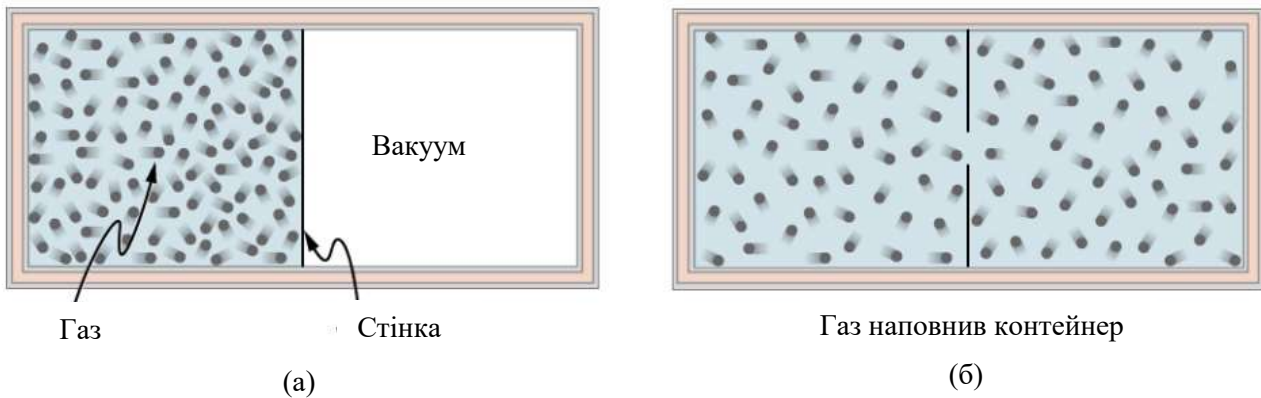


Рис. 4.2. Газ, що розширюється від половини контейнера до всього контейнера (а) до і (б) після видалення стінки в середині

Якщо контейнер теплоізолюваний від решти навколишнього середовища, ми також не очікуємо передачу тепла системі, тому $Q = 0$. Тоді перший закон термодинаміки призводить до зміни внутрішньої енергії системи:

$$\Delta E_{int} = Q - W = 0.$$

Для ідеального газу, якщо внутрішня енергія не змінюється, то температура залишається незмінною. Таким чином, рівняння стану ідеального газу дає нам кінцевий тиск газу $p = \frac{nRT}{V} = \frac{p_0}{2}$, де p_0 – тиск газу перед розширенням. Об'єм збільшується вдвічі, а тиск зменшується вдвічі, але, здається, більше нічого не змінилося під час розширення.

Усе це обговорення ґрунтується на тому, що ми навчилися досі, і має сенс. Ось що нас спантеличує: чи можуть усі молекули повернутися назад до початкової половини контейнера в майбутньому? Наша інтуїція підказує нам, що це буде дуже малоймовірно, хоча нічого, що ми навчилися досі, не запобігає подібній події, незалежно від того, наскільки малою є ймовірність. Насправді ми запитуємо, чи є розширення у вакуумну половину контейнера оборотним.

Оборотний процес — це процес, у якому система та середовище можуть бути відновлені до тих самих початкових станів, у яких вони були до того, як процес стався, якщо ми повернемося назад по шляху процесу. Тому необхідною умовою оборотного процесу є вимога квазістатичності. Зауважте, що відновити початковий стан системи досить легко; важка частина полягає в тому, щоб одночасно відновити його середовище до початкового стану. Наприклад, у прикладі ідеального газу, що розширюється у вакуумі до подвійного свого початкового об'єму, ми можемо легко штовхнути його назад поршнем і відновити його температуру та тиск, відібравши деяку кількість тепла від газу. Проблема полягає в тому, що ми не можемо зробити це, не змінивши щось у його оточенні, наприклад, викинувши туди трохи тепла.

Оборотний процес – це дійсно ідеальний процес, який трапляється рідко. Ми можемо зробити певні процеси близькими до оборотних і, отже, використовувати наслідки відповідних оборотних процесів як відправну точку

або орієнтир. Насправді майже всі процеси є незворотними, а деякі властивості середовища змінюються, коли властивості системи відновлюються. Розширення ідеального газу, як ми щойно окреслили, є необоротним, оскільки процес навіть не є квазістатичним, тобто не знаходиться в стані рівноваги в будь-який момент розширення. З мікроскопічної точки зору, частинка, описана другим законом Ньютона, може повернутися назад, якщо ми змінимо напрямок часу. Але на практиці це не так у макроскопічній системі, що складається з більшої кількості частинок або молекул, де численні зіткнення між цими молекулами мають тенденцію стирати будь-які сліди пам'яті про початкову траєкторію кожної з частинок. Наприклад, ми можемо фактично оцінити шанс для всіх частинок у розширеному газі повернутися до початкової половини контейнера, але поточний вік Всесвіту все ще недостатній, щоб це сталося хоча б раз.

Необоротний процес – це те, з чим ми стикаємося в реальності практично постійно. Систему та її середовище не можна одночасно відновити до початкового стану. Оскільки це відбувається в природі, його ще називають природним процесом. Ознака необоротного процесу походить від кінцевого градієнта між станами, що відбуваються в реальному процесі. Наприклад, коли тепло переходить від одного об'єкта до іншого, між двома об'єктами існує кінцева різниця температур (градієнт). Більш важливо те, що в будь-який даний момент процесу система, швидше за все, не знаходиться в рівновазі або в чітко визначеному стані. Це явище називається **необоротністю**.

Розглянемо інший приклад необоротності теплових процесів. Розглянемо два об'єкти в тепловому контакті: один при температурі T_1 , а інший при температурі $T_2 > T_1$, як показано на рис. 4.3.

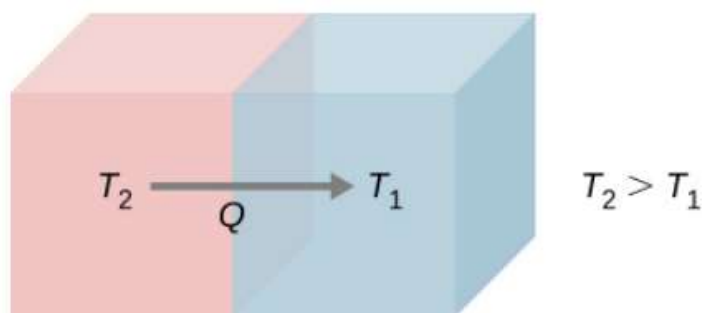


Рис. 4.3. Самовільний потік тепла від об'єкта з вищою температурою T_2 до об'єкта з нижчою температурою T_1

З особистого досвіду ми знаємо, що тепло переходить від гарячішого об'єкта до холоднішого. Наприклад, коли ми тримаємо в руках кілька шматків льоду, ми відчуваємо холод, тому що тепло пішло з наших рук у лід. Навпаки, ми відчуваємо тепло, коли ми тримаємо один кінець металевого стрижня, а інший тримаємо над вогнем. На основі всіх експериментів, які були проведені щодо спонтанного теплообміну, наступне твердження підсумовує керівний

принцип за твердженням Клаузіуса (другий закон термодинаміки): **тепло ніколи не тече спонтанно від більш холодного об'єкта до більш гарячого.**

Це твердження виявляється одним із кількох різних способів формулювання другого закону термодинаміки. Форму цього твердження приписують німецькому фізику Рудольфу Клаузіусу (1822–1888) і називають **твердженням Клаузіуса другого закону термодинаміки**. Слово «спонтанно» тут означає, що третя сторона не робила жодних інших зусиль або не є ані гарячішим, ані холоднішим об'єктом.

Ми представимо деякі інші основні твердження другого закону і покажемо, що вони впливають одне з одного. Насправді можна показати, що всі різні твердження другого закону термодинаміки еквівалентні, і всі вони призводять до незворотності спонтанного теплового потоку між макроскопічними об'єктами дуже великої кількості молекул або частинок.

Як ізотермічні, так і адіабатичні процеси, зображені на pV -графіку (обговорюються в Першому законі термодинаміки), в принципі є оборотними, оскільки система завжди перебуває в стані рівноваги в будь-якій точці процесів і може рухатися вперед або назад уздовж заданих кривих. Інші ідеалізовані процеси можуть бути також представлені кривими pV . У таблиці 4.1 наведено найбільш поширені оборотні процеси.

Таблиця 4.1

Короткий опис простих термодинамічних процесів

Процес	Постійна кількість і результуючий факт
Ізобарний	Постійний тиск $W = p\Delta V$
Ізохорний	Constant volume $W = 0$
Ізотерма	Постійна температура $\Delta T = 0$
Адіабатичний	Відсутня тепловіддача $Q = 0$

4.2 Теплові двигуни

Навчальні цілі

Після вивчення цього розділу ви зможете:

- Описати функцію та компоненти теплового двигуна
- Пояснити ефективність двигуна
- Розрахувати ККД двигуна для заданого циклу ідеального газу

Тепловий двигун – це пристрій, який використовується для вилучення тепла з джерела, а потім його перетворення в механічну роботу, яка використовується для всіх видів застосувань. Наприклад, паровий двигун у поїзді старого зразка може виробляти роботу, необхідну для керування поїздом.

Кілька питань виникають із конструкції та застосування теплових двигунів. Наприклад, який максимальний відсоток виділеної теплоти може бути використаний для виконання роботи? Виявляється, це питання, на яке можна відповісти лише за допомогою другого закону термодинаміки.

Другий закон термодинаміки можна формально сформулювати кількома способами. Одне твердження, представлене досі, стосується напрямку спонтанного потоку тепла, відоме як твердження Клаузіуса. Кілька інших тверджень базуються на теплових двигунах. *Кожного разу, коли ми розглядаємо теплові двигуни та пов'язані з ними пристрої, такі як холодильники та теплові насоси, ми не використовуємо звичайні знаки для тепла та роботи.* Для зручності ми припускаємо, що символи Q_h, Q_c та W представляють лише кількість переданого тепла та виконаної роботи, незалежно від того, хто дає або приймає. Відповідні знаки перед символами та напрямки стрілок на діаграмах вказують на те, чи надходить тепло в систему чи виходить із неї, а також виконується робота в системі чи системою.

Виявляється, нам потрібно більше ніж одне джерело/приймач тепла, щоб побудувати тепловий двигун. Ми повернемося до цього моменту пізніше в цьому розділі, коли порівняємо різні твердження другого закону термодинаміки. На даний момент ми припускаємо, що тепловий двигун побудований між джерелом тепла (високотемпературним резервуаром або гарячим резервуаром) і тепловідводом (низькотемпературним резервуаром або холодним резервуаром), схематично представленим на рис. 4.4.

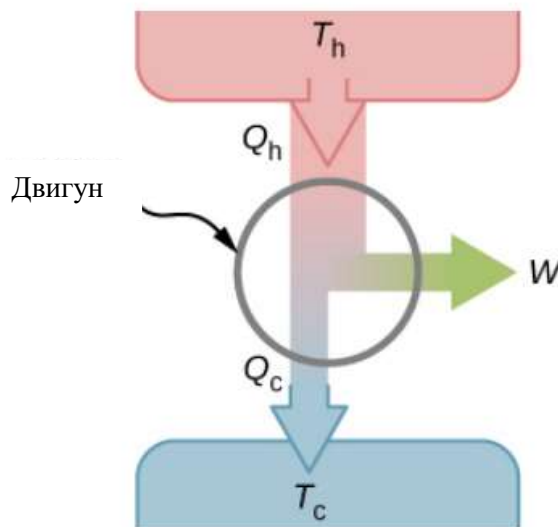


Рис. 4.4. Схематичне зображення теплової машини. Під час виконання роботи енергія перетікає з гарячого резервуара в холодний

Двигун поглинає тепло Q_h від джерела тепла (**гарячого резервуару**) температури Кельвіна T_h , використовує частину цієї енергії для виробництва корисної роботи W , а потім відкидає решту енергії Q_c як тепло в радіатор

(холодний резервуар) температури Кельвіна T_c . Електростанції та двигуни внутрішнього згоряння є прикладами теплових двигунів. Електростанції використовують пару, вироблену при високій температурі, для приводу електричних генераторів, водночас відводячи тепло в атмосферу або прилеглу водойму в ролі радіатора. У двигуні внутрішнього згоряння гаряча газоповітряна суміш використовується для штовхання поршня, і подібним чином тепло виходить у навколишню атмосферу.

Справжні теплові двигуни мають багато різних конструкцій. Приклади включають двигуни внутрішнього згоряння, такі як ті, що використовуються в більшості автомобілів сьогодні, і двигуни зовнішнього згоряння, такі як парові двигуни, які використовувалися в старих паровозах.

На рис. 4.5 зображено фото атомної електростанції, що працює. Атмосфера навколо реакторів діє як холодний резервуар, а тепло, що виділяється в результаті ядерної реакції, забезпечує тепло від гарячого резервуару.



Рис. 4.5. Тепло, що виділяється з атомної електростанції, надходить до градирень, де викидається в атмосферу

Теплові двигуни працюють шляхом циклічного перенесення робочої речовини. У паровій електростанції робочою речовиною є вода, яка спочатку є рідиною, випаровується, потім використовується для приводу турбіни та, нарешті, конденсується назад у рідкий стан. Як і у випадку з усіма робочими речовинами в циклічних процесах, коли вода повертається до свого початкового стану, вона повторює ту саму послідовність. На даний момент ми припускаємо, що цикли теплових двигунів оборотні, тому немає втрат енергії на тертя чи інших необоротних ефектів. Припустимо, що двигун на рис. 4.4 проходить один повний

цикл, і що Q_h, Q_c і W представляють теплообмін і роботу, виконану за цей цикл. Оскільки початковий і кінцевий стани системи однакові, для циклу $\Delta E_{int} = 0$. Отже, з першого закону термодинаміки

$$W = Q - \Delta E_{int} = (Q_h - Q_c) - 0,$$

ми маємо,

$$W = Q_h - Q_c. \quad (4.1)$$

Найважливішим показником теплового двигуна є його **ефективність** (e), яка є просто «те, що ми отримуємо», поділена на «те, що ми вкладаємо» протягом кожного циклу, як визначено $e = W_{out}/Q_{in}$.

З тепловим двигуном, що працює між двома резервуарами тепла, ми отримуємо W і вкладаємо Q_h , щоб ККД двигуна

$$e = \frac{W}{Q_h} = 1 - \frac{Q_c}{Q_h}. \quad (4.2)$$

Тут ми використали рівняння 4.1: $W = Q_h - Q_c$ на останньому кроці цього виразу для ефективності.

4.3. Холодильники та теплові насоси

Навчальні цілі

Після вивчення цього розділу ви зможете:

- Описати холодильник і тепловий насос і перерахувати їх відмінності
- Розрахувати коефіцієнти продуктивності простих холодильників і теплових насосів.

Цикли, які ми використовували для опису механізму у попередньому розділі є оборотними, тому кожен послідовність кроків можна так само легко виконати в протилежному напрямку. У цьому випадку двигун відомий як холодильник або тепловий насос, залежно від того, на що спрямований: тепло, що відводиться від холодного резервуара, чи тепло, що скидається в гарячий резервуар. Чи холодильник, чи тепловий насос – це двигун, що працює в зворотному напрямку. Для холодильника основна увага приділяється відведенню тепла від певної зони. Для теплового насоса основна увага приділяється відведенню тепла в певну область. Спочатку розглянемо холодильник (рис. 4.6). Метою цього двигуна є відведення тепла від холодного резервуару, який є простором усередині холодильника для справжнього побутового холодильника або простором усередині будівлі для блоку кондиціонування повітря.

Холодильник (або тепловий насос) поглинає тепло Q_c з холодного резервуару при температурі Кельвіна T_c і віддає тепло Q_h в гарячий резервуар при температурі Кельвіна T_h , у той час як робота W виконується над робочою речовиною двигуна, як показано стрілкою, яка вказує на систему на малюнку.

Холодильник або
тепловий насос

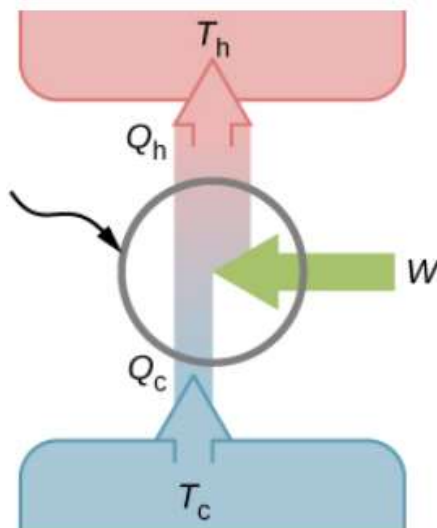


Рис. 4.6 Схематичне зображення холодильника (або теплового насоса). Стрілка поруч із роботою (W) вказує на роботу, яка додається до системи

Побутовий холодильник відбирає тепло від продуктів, що знаходяться в ньому, одночасно віддаючи тепло навколишньому повітрю. Необхідну роботу, за яку ми платимо в рахунок за електроенергію, виконує двигун, який переміщує теплоносій через змійовики. Схематична схема побутового холодильника подано на рис. 4.7.

Ефективність або **коефіцієнт продуктивності** K_R холодильника вимірюється шляхом ділення тепла, що відводиться від холодного резервуару, на роботу, виконану робочою речовиною цикл за циклом:

$$K_R = \frac{Q_c}{W} = \frac{Q_c}{Q_h - Q_c}. \quad (4.3)$$

Зауважте, що ми використали умову збереження енергії $W = Q_h - Q_c$ на останньому кроці цього виразу.

Ефективність або коефіцієнт продуктивності K_P теплового насоса вимірюється шляхом ділення тепла, що скидається в гарячий резервуар, на роботу, виконану двигуном над робочою речовиною цикл за циклом:

$$K_P = \frac{Q_h}{W} = \frac{Q_h}{Q_h - Q_c}. \quad (4.4)$$

Знову ми використовуємо умову збереження енергії $W = Q_h - Q_c$, щоб отримати кінцевий крок цього виразу.

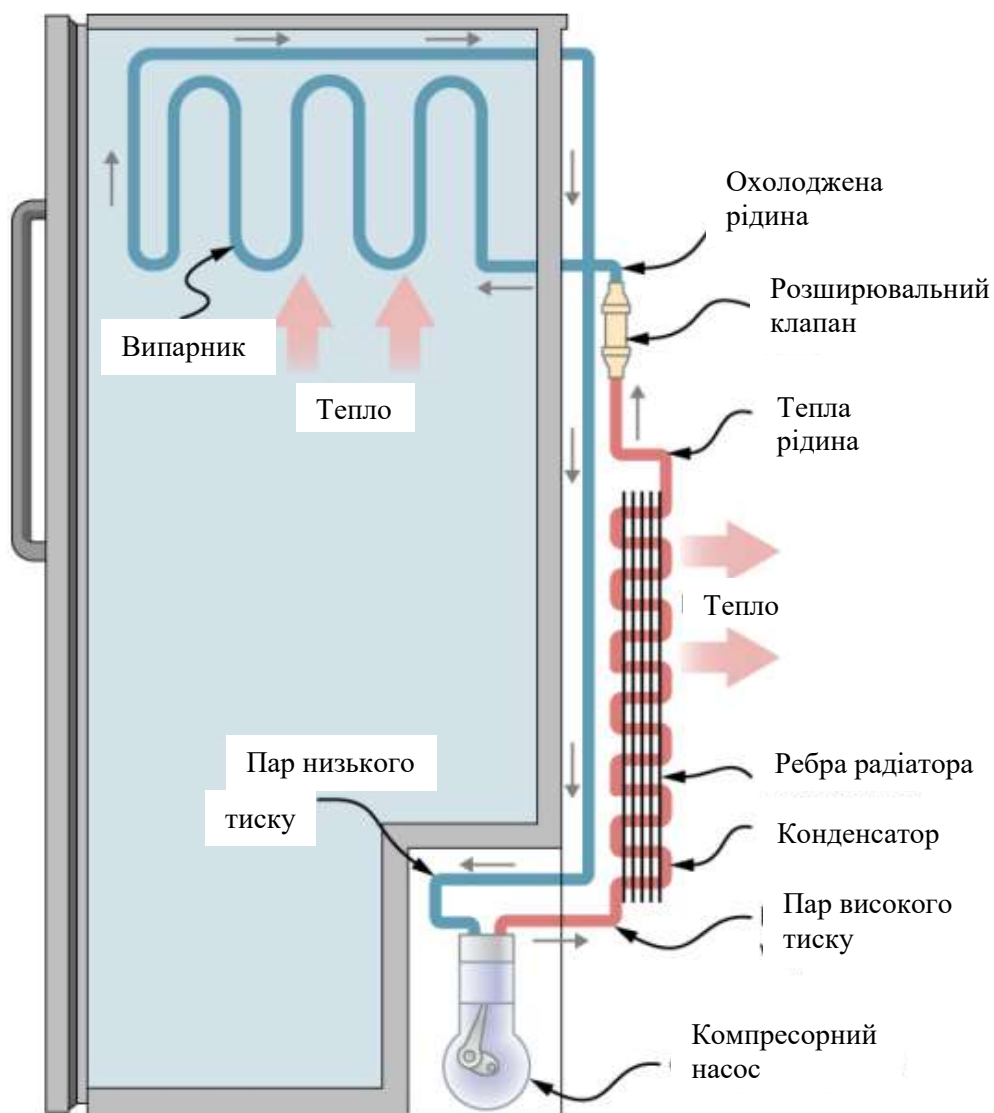


Рис. 4.7. Принципова схема побутового холодильника. Охолоджуюча рідина з температурою кипіння нижче точки замерзання води проходить через цикл (за годинниковою стрілкою на цій схемі). Охолоджуюча рідина відбирає тепло від холодильника через випарник, що призводить до випаровування охолоджувальної рідини. Потім він стискається і направляється через конденсатор, де виводить тепло назовні

4.4. Формулювання другого закону термодинаміки

Навчальні цілі

Після вивчення цього розділу ви зможете:

- Порівняти твердження другого закону термодинаміки відповідно до формулювань Кельвіна та Клаузіуса
- Інтерпретувати другий закон термодинаміки через необоротність.

Раніше в цьому розділі, ми ввели твердження Клаузіуса другого закону термодинаміки, яке ґрунтується на необоротності спонтанного теплового потоку. Як ми зазначали тоді, другий закон термодинаміки можна викласти кількома різними способами, і всі вони можуть впливати з інших. У термінах теплових двигунів **другий закон термодинаміки** можна сформулювати так:

Неможливо перетворити тепло від одного джерела в роботу без будь-якого іншого ефекту.

Це відоме як **твердження Кельвіна другого закону термодинаміки**. Це твердження описує недосяжний «ідеальний двигун», як схематично представлено на рис. 4.8(a).

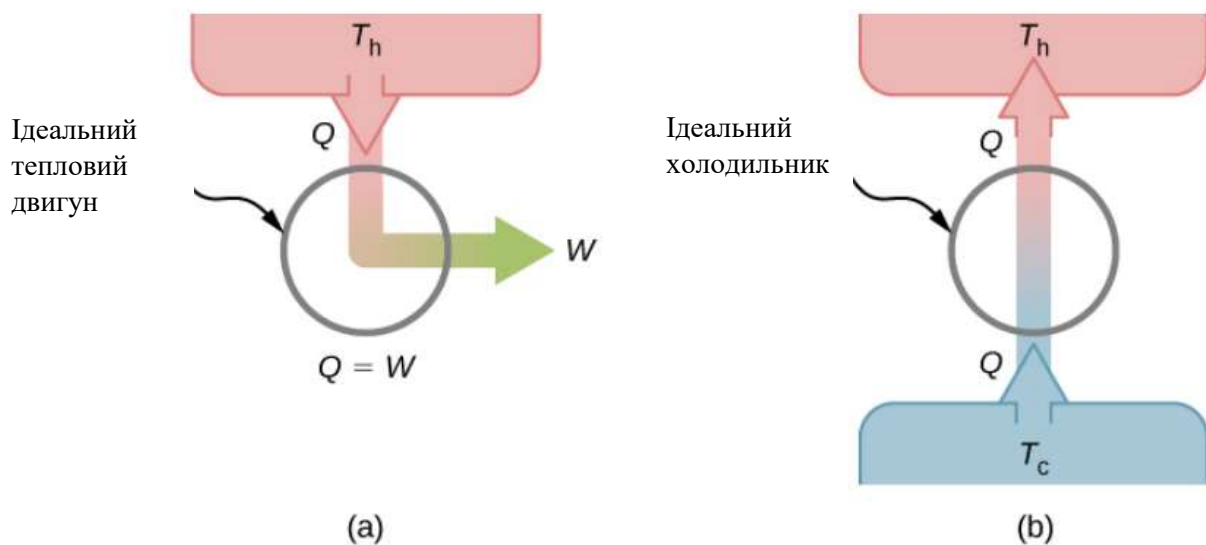


Рис. 4.8 (a) «Ідеальний тепловий двигун» перетворює все вхідне тепло в роботу. (b) «Ідеальний холодильник» транспортує тепло від холодного резервуару до гарячого резервуару без виконання роботи. Жоден із цих пристроїв неможливий у реальності

Зауважте, що «без будь-якого іншого ефекту» є дуже сильним обмеженням. Наприклад, двигун може поглинати тепло і перетворювати все це на роботу, але не в тому випадку, якщо він завершить цикл. Без завершення циклу речовина в двигуні не знаходиться у своєму початковому стані, і тому виник «інший ефект».

Іншим прикладом є газова камера, яка може поглинати тепло з теплового резервуару та виконувати ізотермічну роботу проти поршня, коли він розширюється. Однак, якби газ повернути до початкового стану (тобто змусити завершити цикл), його потрібно було б стиснути та відібрати від нього тепло. Твердження Кельвіна є проявом добре відомої інженерної проблеми. Незважаючи на розвиток технологій, ми не можемо створити ефективний тепловий двигун. Перший закон не виключає можливості побудови ідеального двигуна, але другий закон забороняє.

Ми можемо показати, що твердження Кельвіна еквівалентне твердженням Клаузіуса, якщо розглядати два об'єкти в твердження Клаузіуса як холодний резервуар і гарячий резервуар. Таким чином, твердження Клаузіуса виглядає так: *неможливо побудувати холодильник, який передає тепло від холодного резервуара до гарячого резервуару без допомоги зовнішнього джерела*. Твердження Клаузіуса пов'язане з повсякденним спостереженням про те, що тепло ніколи не тече спонтанно від холодного об'єкта до гарячого. Передача тепла в бік підвищення температури завжди вимагає певних витрат енергії. «Ідеальний холодильник», показаний на рис. 4.8(b), який працює без такої сторонньої допомоги, неможливо створити.

Щоб довести еквівалентність тверджень Кельвіна та Клаузіуса, ми покажемо, що якщо одне твердження хибне, то з необхідністю впливає, що інше твердження також хибне. Давайте спочатку припустимо, що твердження Клаузіуса хибне, тому ідеальний холодильник на рис. 4.8(b) існує. Холодильник відбирає тепло Q від холодного резервуара при температурі T_c і передає все це в гарячий резервуар при температурі T_h . Тепер розглянемо справжню теплову машину, що працює в тому ж діапазоні температур. Він відбирає тепло $Q + \Delta Q$ з гарячого резервуара, виконує роботу W і віддає тепло Q холодному резервуару. З першого закону ці величини пов'язані між собою

$$W = (Q + \Delta Q) - Q = \Delta Q.$$

Припустимо, що ці два пристрої об'єднані, як показано на рис. 4.9.

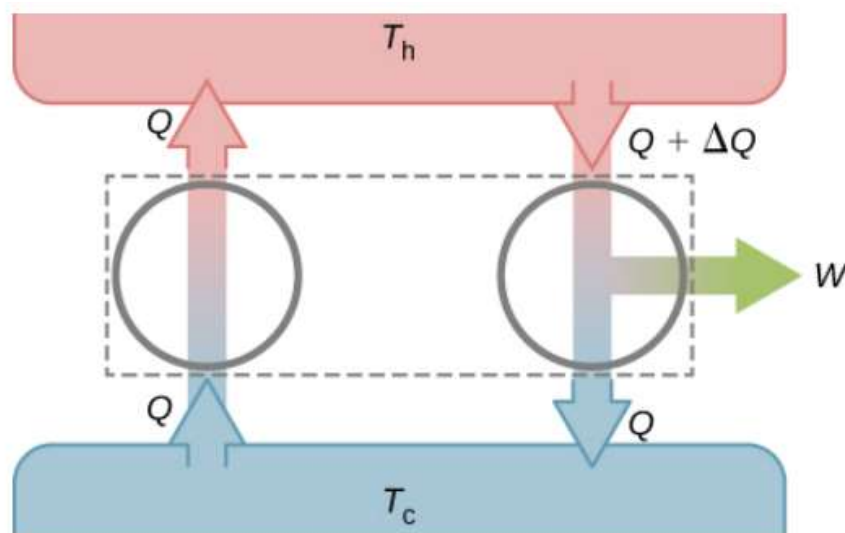


Рис. 4.9. Поєднання ідеального холодильника та справжньої теплової машини дає ідеальну теплову машину, оскільки $W = \Delta Q$

Сумарна теплота, що відводиться від гарячого резервуара, дорівнює ΔQ , чиста теплопередача до холодного резервуару або від нього не відбувається, і над деяким зовнішнім тілом виконується робота W . Оскільки $W = \Delta Q$, комбінація ідеального холодильника та справжньої теплової машини сама по собі є

ідеальною тепловою машиною, що суперечить твердженням Кельвіна. Таким чином, якщо твердження Клаузіуса хибне, твердження Кельвіна також повинно бути хибним.

Використовуючи другий закон термодинаміки, ми тепер доведемо дві важливі властивості теплових двигунів, що працюють між двома резервуарами тепла. Перша властивість полягає в тому, що *будь-який реверсивний двигун, що працює між двома резервуарами, має більший ККД, ніж будь-який незворотний двигун, що працює між тими ж двома резервуарами.*

Друга властивість, яку необхідно продемонструвати, полягає в тому, що *всі реверсивні двигуни, що працюють між тими самими двома резервуарами, мають однакову ефективність.* Щоб показати це, ми починаємо з двох двигунів D і E на рис. 4.10(a), які працюють між двома спільними резервуарами тепла при температурах T_h і T_c . По-перше, ми припускаємо, що D є реверсивним двигуном, а E є гіпотетичним необоротним двигуном, який має вищий ККД, ніж D . Якщо обидва двигуни виконують однакову кількість роботи за цикл, з рівняння 4.2 випливає, що $Q_h > Q'_h$. Тоді з першого закону випливає, що $Q_c > Q'_c$

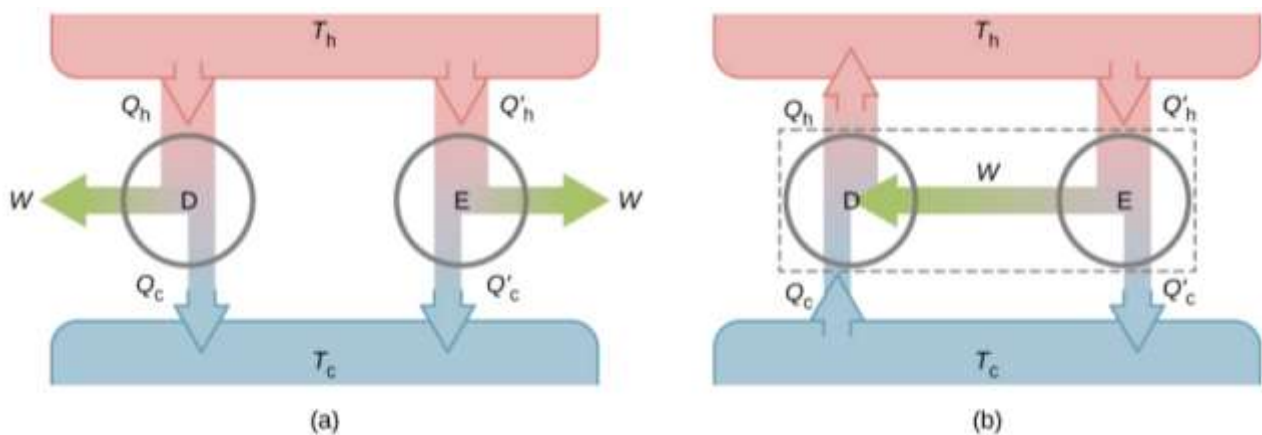


Рис. 4.10. (a) Два роз'єднаних двигуни D і E , що працюють між одними резервуарами. (b) З'єднані двигуни, де D працює в зворотному напрямку

Припустимо, що цикл D змінюється таким чином, що він працює як холодильник, а два двигуни з'єднані таким чином, що вихідна робота E використовується для приводу D , як показано на рис. 4.10(b). Оскільки $Q_h > Q'_h$ і $Q_c > Q'_c$ кінцевий результат кожного циклу еквівалентний спонтанній передачі тепла від холодного резервуару до гарячого резервуару, але другий закон не дозволяє цей процес. Отже, вихідне припущення має бути неправильним, і неможливо побудувати необоротний двигун таким чином, щоб E був більш ефективним, ніж реверсивний двигун D . Тепер досить легко продемонструвати, що ККД усіх реверсивних двигунів, що працюють між тими самими резервуарами, однакові. Припустимо, що D і E є реверсивними двигунами. Якщо їх поєднати, як показано на рис. 4.10(b), ефективність E не може бути більшою за ефективність D , інакше буде порушено другий закон. Якщо обидва двигуни

потім реверсуються, т.е саме міркування означає, що ефективність D не може бути більшою, ніж ефективність E . Об'єднання цих результатів призводить до висновку, що всі реверсивні двигуни, що працюють між тими самими двома резервуарами, мають однакову ефективність.

ПЕРЕВІРТЕ СВОЄ РОЗУМІННЯ 4.1. Який ККД ідеальної теплової машини? Який коефіцієнт корисної дії ідеального холодильника?

ПЕРЕВІРТЕ СВОЄ РОЗУМІННЯ 4.2. Покажіть, що для гіпотетичного двигуна на рис. 4.10(b) $Q_h - Q'_h = Q_c - Q'_c$.

4.5. Цикл Карно

Навчальні цілі

- Описати цикл Карно з ролями всіх чотирьох задіяних процесів
- Окреслити принцип Карно та його наслідки
- Продемонструвати еквівалентність принципу Карно та другого закону термодинаміки

На початку 1820-х років Саді Карно (1786 –1832), французький інженер, зацікавився підвищенням ефективності практичних теплових двигунів. У 1824 році його дослідження змусили його запропонувати гіпотетичний робочий цикл із найвищою можливою ефективністю між тими самими двома резервуарами, відомий зараз як **цикл Карно**. Двигун, що працює в цьому циклі, називається **двигуном Карно**. Цикл Карно має особливе значення з різних причин. На практичному рівні цей цикл являє собою оборотну модель для парової електростанції та холодильника або теплового насоса. Проте це також дуже важливо теоретично, оскільки воно відіграє важливу роль у розвитку іншого важливого твердження другого закону термодинаміки. Нарешті, оскільки в його роботі беруть участь лише два резервуари, його можна використовувати разом із другим законом термодинаміки для визначення шкали абсолютної температури, яка справді не залежить від будь-якої речовини, що використовується для вимірювання температури. З ідеальним газом як робочою речовиною етапи циклу Карно, як показано на рис. 4.11, є такими.

1. *Ізотермічне розширення.* Газ перебуває в тепловому контакті з тепловим резервуаром при температурі T_h . Газ поглинає тепло Q_h з теплового резервуару та може ізотермічно розширюватися, виконуючи роботу W_1 . Оскільки внутрішня енергія E_{int} ідеального газу є функцією лише температури, зміна внутрішня енергія дорівнює нулю, тобто під час цього ізотермічного розширення $\Delta E_{int} = 0$.

За допомогою першого закону термодинаміки $\Delta E_{int} = Q - W$ ми знаходимо, що теплота, яку поглинає газ

$$Q_h = W_1 = nRT_h \ln \frac{V_N}{V_M}$$

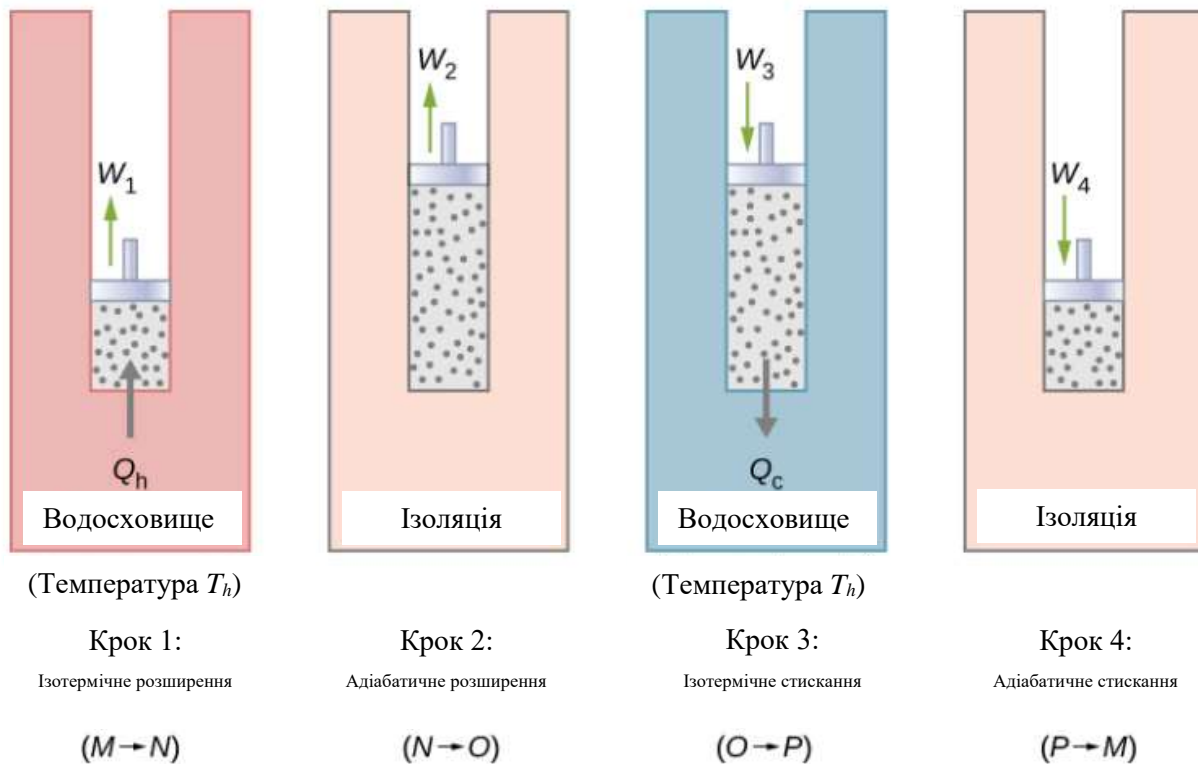


Рис. 4.11 Чотири процеси циклу Карно. Робочою речовиною вважається ідеальний газ, термодинамічний шлях якого $MNOP$ представлений на рис. 4.12

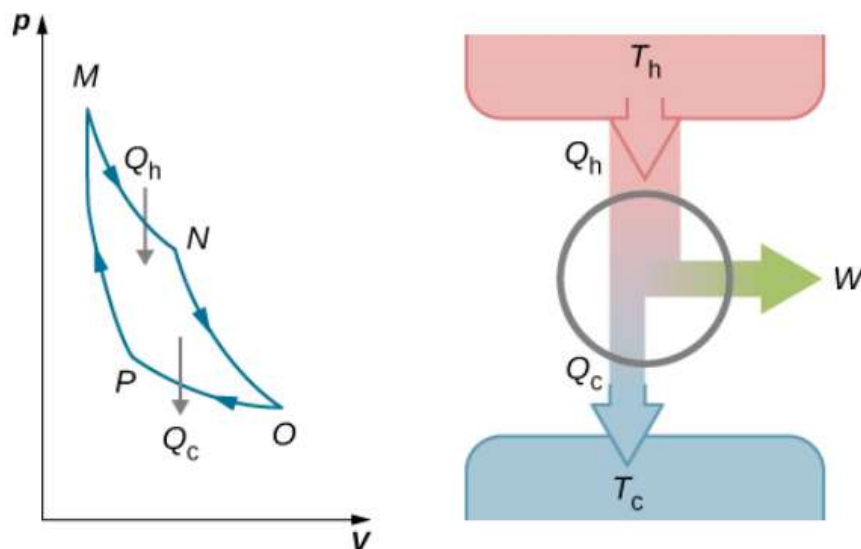


Рис. 4.12. Загальна робота, виконана газом у циклі Карно, показана та задана площею, обмеженою петлею $MNOPM$

2. *Адіабатичне розширення.* Газ термічно ізольований і дозволяє йому розширюватися далі, виконуючи роботу W_2 . Оскільки це розширення є адіабатним, температура газу падає — у цьому випадку від T_h до T_c . З $pV^\gamma = \text{const}$ і рівняння стану для ідеального газу $pV = nRT$, ми маємо

$$TV^{\gamma-1} = \text{const.}$$

так що

$$T_h V_N^{\gamma-1} = T_c V_O^{\gamma-1}.$$

3. *Ізотермічне стиснення.* Газ знаходиться в тепловому контакті з холодним резервуаром при температурі T_c та ізотермічно стискається. Під час цього процесу над газом виконується робота W_3 , і він віддає тепло Q_c холодному резервуару. Міркування, використані на кроці 1, тепер дають змогу визначити, де тепло, що скидається газом у холодний резервуар

$$Q_c = nRT_c \ln \frac{V_O}{V_P},$$

де Q_c — це тепло, яке газ передає в холодний резервуар.

4. *Адіабатичне стиснення.* Газ термічно ізольований і повертається до початкового стану шляхом стиснення. У цьому процесі робота W_4 виконується над газом. Оскільки стиснення є адіабатним, температура газу підвищується — від T_c до T_h у цьому конкретному випадку. Обґрунтування кроку 2 тепер дає

$$T_c V_P^{\gamma-1} = T_h V_M^{\gamma-1}$$

Загальна робота, виконана газом у циклі Карно, визначається як

$$W = W_1 + W_2 - W_4.$$

Ця робота дорівнює площі, обмеженій петлею, показаною на діаграмі pV на рис. 4.12. Оскільки початковий і кінцевий стани системи однакові, то зміна внутрішньої енергії газу в циклі повинна дорівнювати нулю, тобто $\Delta E_{int} = 0$. Тоді перший закон термодинаміки дає

$$W = Q - \Delta E_{int} = (Q_h - Q_c) - 0,$$

і

$$W = Q_h - Q_c.$$

Щоб знайти ККД цього двигуна, ми спочатку ділимо $\frac{Q_c}{Q_h}$:

$$\frac{Q_c}{Q_h} = \frac{T_c \ln(V_O/V_P)}{T_h \ln(V_N/V_M)}.$$

Коли адіабатичну постійну з кроку 2 поділити на константу з кроку 4, ми знаходимо

$$\frac{V_O}{V_P} = \frac{V_N}{V_M}$$

Підставляючи це в рівняння для $\frac{Q_c}{Q_h}$ отримуємо

$$\frac{Q_c}{Q_h} = \frac{T_c}{T_h}.$$

Нарешті, за допомогою рівняння 4.2, ми виявили, що ефективність цього ідеального газового двигуна Карно визначається як

$$e = 1 - \frac{T_c}{T_h}. \quad (4.5)$$

Двигун не обов'язково повинен дотримуватися циклу двигуна Карно. Проте всі двигуни мають однаковий чистий ефект, а саме: поглинання тепла з гарячого резервуару, виконання роботи та віддача тепла в холодний резервуар. Це змушує нас запитати: чи всі оборотні цикли, що працюють між тими самими двома резервуарами, мають однакову ефективність? Відповідь на це запитання дає другий закон термодинаміки, який обговорювався раніше: *усі реверсивні цикли двигуна дають однакову ефективність*. Крім того, як і можна було очікувати, усі реальні двигуни, що працюють між двома резервуарами, менш ефективні, ніж реверсивні двигуни, що працюють між тими самими двома резервуарами. Це також є наслідком другого закону термодинаміки, показаного раніше.

Цикл ідеального газового холодильника Карно представлений pV -діаграмою на рис. 4.13. Це двигун Карно, що працює в зворотному напрямку. Холодильник відбирає тепло Q_c з низькотемпературного резервуару, коли ідеальний газ ізотермічно розширюється. Потім газ адіабатично стискається, доки його температура не досягне T_c , після чого ізотермічне стиснення газу призводить до відведення тепла Q_h до високотемпературного резервуару при T_h . Нарешті, цикл завершується адіабатичним розширенням газу, внаслідок чого його температура падає до T_c .

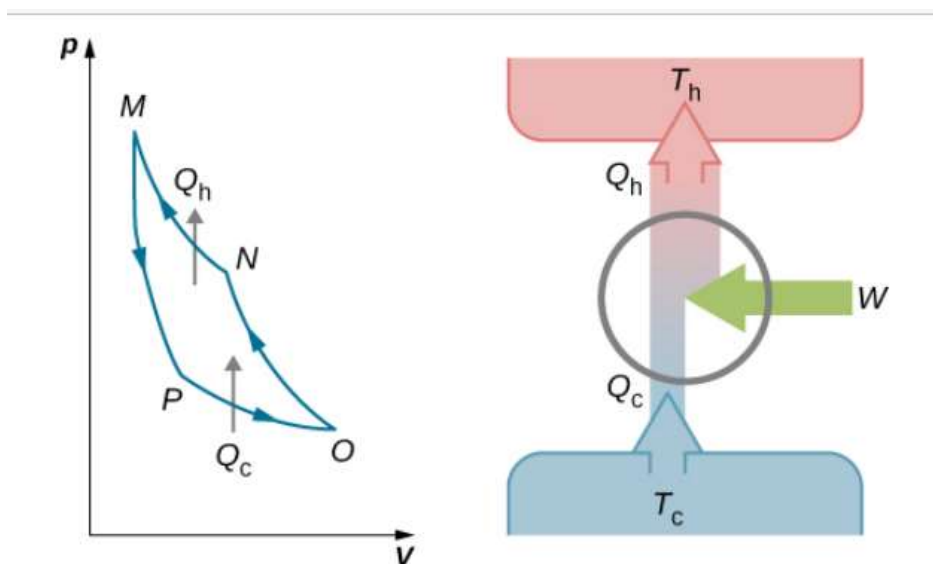


Рис. 4.13. Робота, виконана над газом за один цикл холодильника Карно, показана і задана площею, обмеженою петлею $MPONM$

Робота, виконана над ідеальним газом, дорівнює площі, обмеженою петлею $MPONM$ на pV -діаграмі. Виходячи з першого закону, ця робота дається виразом:

$$W = Q_h - Q_c.$$

За допомогою аналізу, подібного до аналізу, проведеного для двигуна Карно,

$$\frac{Q_c}{T_c} = \frac{Q_h}{T_h}.$$

У поєднанні з рівнянням 4.3 це дає

$$K_R = \frac{T_c}{T_h - T_c}. \quad (4.6)$$

для коефіцієнту продуктивності холодильника Карно з ідеальним газом. Подібним чином ми можемо розрахувати коефіцієнт продуктивності для теплового насоса Карно, як

$$K_P = \frac{Q_h}{Q_h - Q_c} = \frac{T_h}{T_h - T_c}. \quad (4.7)$$

Ми щойно знайшли рівняння, що представляють ефективність двигуна Карно та коефіцієнт продуктивності холодильника Карно або теплового насоса Карно, припускаючи ідеальний газ для робочої речовини в обох пристроях. Однак ці рівняння є більш загальними, ніж випливає з їх виведення. Незабаром ми покажемо, що вони обидва дійсні не залежать від того, яка робоча речовина. Карно узагальнив своє дослідження двигуна Карно та циклу Карно в тому, що тепер відомо як **принцип Карно**:

Жоден двигун, що працює між двома резервуарами при постійних температурах, не може мати більшої ефективності, ніж реверсивний двигун.

Цей принцип можна розглядати як інше твердження другого закону термодинаміки, і можна показати, що він еквівалентний твердженням Кельвіна та твердженням Клаузіуса.

За енерговитратами тепловий насос є дуже економічним засобом для опалення будівель (рис. 4.14). Порівняйте цей метод із перетворенням електричної енергії безпосередньо на тепло за допомогою резистивних нагрівальних елементів. У цьому випадку одна одиниця електричної енергії дає щонайбільше одну одиницю тепла. На жаль, у теплових насосів є проблеми, які обмежують їх корисність. Їх придбання досить дороге в порівнянні з резистивними нагрівальними елементами, і, як показує коефіцієнт корисної дії для теплового насоса Карно, вони стають менш ефективними при зниженні зовнішньої температури. Фактично, нижче приблизно -10°C , тепло, яке вони виділяють, є меншим, ніж енергія, яка використовується для їх роботи.



Рис. 4.14. Фотографія теплового насоса (велика коробка), розташованого поза будинком. Цей тепловий насос розташований у зоні з теплим кліматом, як-от на півдні Сполучених Штатів, оскільки він був би надто неефективним, якщо він розташований у північній половині Сполучених Штатів

ПЕРЕВІРТЕ СВОЄ РОЗУМІННЯ 4.3.

Двигун Карно працює між резервуарами при 400°C та 30°C . (a) Який ККД двигуна? (b) Якщо двигун виконує роботу $5,0$ Дж за цикл, скільки тепла за цикл він поглинає з високотемпературного резервуару? (c) Скільки тепла за цикл він викидає до низькотемпературного резервуару? (d) Які температури в холодному резервуарі дадуть мінімальну та максимальну ефективність?

ПЕРЕВІРТЕ СВОЄ РОЗУМІННЯ 4.4.

Холодильник Карно працює між двома тепловими резервуарами, температура яких становить 0°C і 25°C . (a) Який коефіцієнт корисної дії холодильника? (б) Якщо над робочою речовиною за цикл виконується робота 200 Дж, скільки тепла за цикл відбирається з холодного резервуару? (c) Скільки тепла за цикл відкидається в гарячий резервуар?

4.6. Ентропія

Навчальні цілі

Після вивчення цього розділу ви зможете:

- Описати значення ентропії
- Обчислити зміну ентропії для деяких простих процесів.

Другий закон термодинаміки найкраще виражається через зміну відомої термодинамічної змінної як ентропія, яка представлена символом S . Ентропія, як і внутрішня енергія, є функцією стану. Це означає, що коли система здійснює перехід з одного стану в інший, зміна ентропії ΔS не залежить від шляху й залежить лише від термодинамічних змінних двох станів.

Спочатку ми знайдемо ΔS для системи, яка зазнає оборотного процесу при постійній температурі. У цьому випадку зміна ентропії системи визначається виразом,

$$\Delta S = \frac{Q}{T}, \quad (4.8)$$

де Q — тепло, яке обмінюється системою, що підтримується при температурі T (у кельвінах). Якщо система поглинає тепло, тобто $Q > 0$ —, ентропія системи зростає. Як приклад, припустимо, що газ підтримується при постійній температурі 300 К, у той час як він поглинає 10 Дж тепла в оборотному процесі. Тоді з рівняння 4.8 зміна ентропії газу дорівнює

$$\Delta S = \frac{10 \text{ Дж}}{300 \text{ К}} = 0,033 \text{ Дж/К.}$$

Аналогічно, якщо газ втрачає 5,0 Дж тепла; тобто, $Q = -5$ Дж при температурі $T = 200$ К, ми маємо зміну ентропії системи, задану як

$$\Delta S = \frac{-5,0 \text{ Дж}}{200 \text{ К}} = -0,025 \text{ Дж/К}$$

Зміна ентропії системи для довільного оборотного переходу, для якого температура не обов'язково є постійною, визначається модифікацією $\Delta S = \frac{Q}{T}$. Уявіть собі, що система переходить зі стану A в B невеликими окремими кроками. Температури, пов'язані з цими станами, дорівнюють відповідно T_A і T_B . Під час кожного кроку переходу система оборотно обмінюється теплом ΔQ при температурі T_i . Це можна здійснити експериментально, поставивши систему в тепловий контакт з великою кількістю теплових резервуарів із різними температурами, як показано на рис. 4.15. Зміна ентропії для кожного кроку дорівнює $\Delta S_i = Q_i/T_i$. Чиста зміна ентропії системи для переходу дорівнює

$$\Delta S = S_B - S_A = \sum_i \Delta S_i = \sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i}. \quad (4.9)$$

Тепер ми приймаємо межу як $\Delta Q_i \rightarrow 0$, і кількість кроків наближається до нескінченності. Тоді, замінивши підсумовування інтегралом, отримаємо,

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}. \quad (4.10)$$

де інтеграл береться між початковим станом A і кінцевим станом B . Це рівняння справедливе лише в тому випадку, якщо перехід від A до B оборотний.

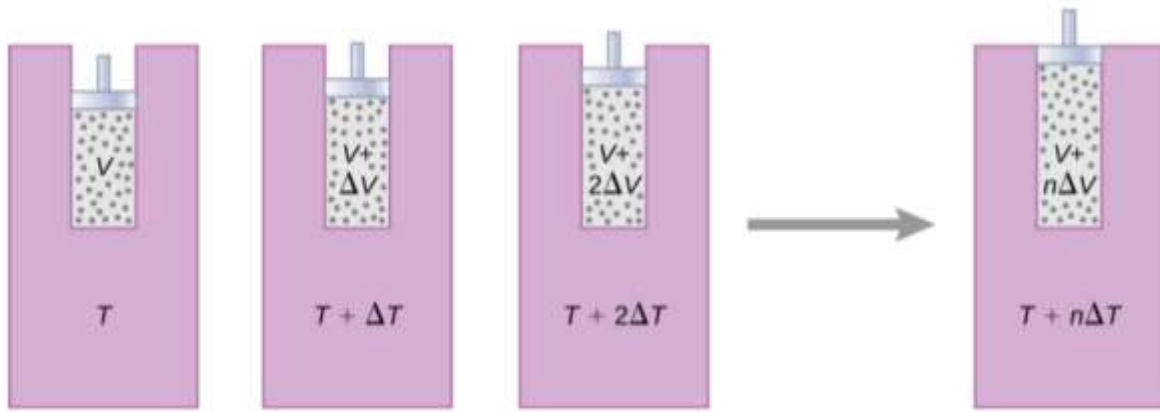


Рис. 4.15. Газ розширюється при постійному тиску, коли його температура підвищується невеликими кроками завдяки використанню ряду теплових резервуарів

Як приклад, визначимо чисту зміну ентропії реверсивного двигуна під час проходження ним одного циклу Карно. На адіабатичних етапах 2 і 4 циклу, показаних на рис. 4.11, не відбувається теплообміну, тому $\Delta S_2 = \Delta S_4 = \int \frac{dQ}{T} = 0$. На етапі 1 двигун поглинає тепло Q_h при температурі T_h , при якій зміна його ентропії дорівнює $\Delta S_1 = Q_h/T_h$. Аналогічно, на етапі 3 $\Delta S_3 = -Q_c/T_c$. Тоді чиста зміна ентропії двигуна за один цикл роботи дорівнює

$$\Delta S_E = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 = \frac{Q_h}{T_h} - \frac{Q_c}{T_c}.$$

Однак ми знаємо, що для двигуна Карно

$$\frac{Q_h}{T_h} = \frac{Q_c}{T_c},$$

тому

$$\Delta S_E = 0.$$

Чиста зміна ентропії двигуна Карно за повний цикл не відбувається. Хоча цей результат було отримано для окремого випадку, можна показати, що його достовірність є набагато загальнішою: немає чистої зміни ентропії системи, яка зазнає повного оборотного циклічного процесу. Математично ми запишемо це твердження як

$$\oint dS = \oint \frac{dQ}{T} = 0, \quad (4.11)$$

де $\oint dS$ представляє інтеграл по замкнутому оборотному шляху.

Ми можемо використати рівняння 4.11, щоб показати, що зміна ентропії системи, яка зазнає оборотного процесу між двома заданими станами, не залежить від шляху. Довільний замкнутий шлях для оборотного циклу, який проходить через стани A і B , показаний на рис. 4.16. З рівняння 4.11 $\oint dS = 0$ для цього замкнутого шляху. Ми можемо розділити цей інтеграл на два сегменти: один вздовж I , який веде від A до B , інший уздовж II , який веде від B до A . Оскільки процес оборотний, тоді

$$\left[\int_A^B dS \right]_I + \left[\int_B^A dS \right]_{II} = 0.$$

Оскільки процес є оборотним,

$$\left[\int_A^B dS \right]_I = \left[\int_B^A dS \right]_{II}.$$

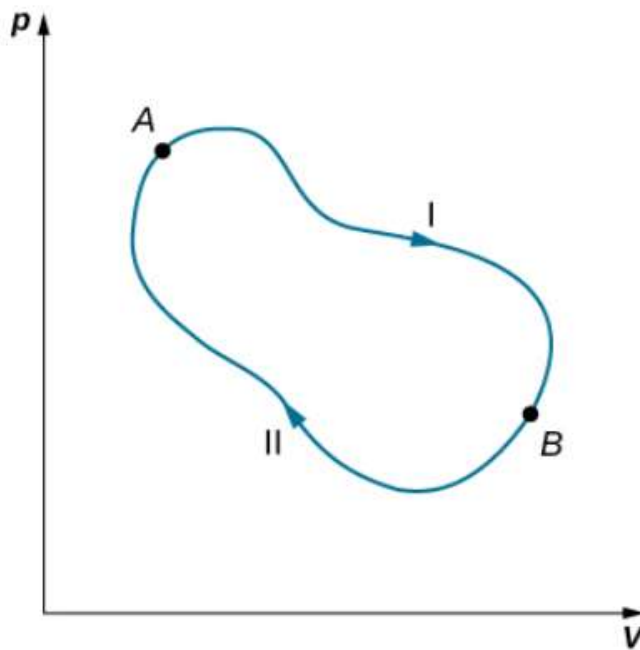


Рис. 4.16 Замкнутий цикл, що проходить через стани A і B, представляє оборотний цикл

Отже, зміна ентропії при переході від A до B однакова для шляхів I і II. Оскільки шляхи I і II є довільними оборотними шляхами, зміна ентропії при переході між двома рівноважними станами однакова для всіх оборотних процесів, що з'єднують ці стани. Тому ентропія, як і внутрішня енергія, є функцією стану.

Що станеться, якщо процес незворотній? Коли процес необоротний, ми очікуємо збільшення ентропії закритої системи або системи та її середовища (Всесвіту). Тому ми можемо переписати цей вираз так:

$$\Delta S \geq 0, \quad (4.12)$$

де S — загальна ентропія закритої системи або всього Всесвіту, а знак рівності означає оборотний процес. Фактом є **ентропійне твердження другого закону термодинаміки:**

Ентропія замкнутої системи та всього Всесвіту ніколи не зменшується. Ми можемо показати, що це твердження узгоджується з твердженням Кельвіна, твердженням Клаузіуса та принципом Карно.

4.7 Ентропія в мікроскопічному масштабі

Навчальні цілі

Після вивчення цього розділу ви зможете:

- Інтерпретувати значення ентропії в мікроскопічному масштабі
- Обчислювати зміну ентропії для незворотного процесу системи та порівнювати її зі зміною в ентропія Всесвіту
- Пояснить третій закон термодинаміки

Ми побачили, як ентропія пов'язана з теплообміном за певної температури. У цьому розділі ми розглядаємо ентропію зі статистичної точки зору. Хоча деталі аргументації виходять за рамки цього підручника, виявляється, що ентропія може бути пов'язана з тим, наскільки неупорядкованою або рандомізованою є система — чим більше вона неупорядкована, тим вища її ентропія. Наприклад, нова колода карт дуже впорядкована, оскільки карти розташовуються за мастями. Тасуючи цю нову колоду, ми рандомізуємо розташування карт і, таким чином, збільшуємо її ентропію (рис. 4.17). Таким чином, якщо взяти одну картку з верхньої частини колоди, не буде вказівки на те, якою буде наступна вибрана карта.



Рис. 4.17. Ентропія нової колоди карт зростає після того, як дилер перетасує їх

Другий закон термодинаміки вимагає, щоб ентропія Всесвіту зростала в будь-якому необоротному процесі. Таким чином, з точки зору порядку, другий закон можна сформулювати так: у *будь-якому незворотному процесі всесвіт*

стає більш невпорядкованим. Наприклад, необоротне вільне розширення ідеального газу, показане на рис. 4.2, призводить до більшого об'єму, який займають молекули газу. Більший об'єм означає більше можливих розташування для тієї самої кількості атомів, тому безлад також збільшується. В результаті ентропія газу зросла. Газ в цьому випадку є замкнутою системою, і процес незворотної. Зміни фази також ілюструють зв'язок між ентропією та безладдям.

ПЕРЕВІРТЕ СВОЄ РОЗУМІННЯ 4.5.

У прикладі 4.7 спонтанний потік тепла від гарячого об'єкта до холодного призводить до чистого збільшення ентропії Всесвіту. Обговоріть, як цей результат може бути пов'язаний із збільшенням невпорядкованості системи.

Другий закон термодинаміки пояснює, що ентропія Всесвіту ніколи не зменшується під час будь-якого термодинамічного процесу. Для будь-якої іншої термодинамічної системи, коли процес є оборотним, зміна ентропії визначається як $\Delta S = Q/T$. Але що станеться, якщо температура впаде до нуля $T \rightarrow 0$? Виявляється, це не питання, на яке можна відповісти другим законом.

Залишається фундаментальне питання: чи можливо охолодити систему до нуля Кельвіна? Ми розуміємо, що система має бути в найнижчому енергетичному стані, оскільки зниження температури зменшує кінетичну енергію компонентів системи. Що відбувається з ентропією системи при температурі абсолютного нуля? Виявляється, температура абсолютного нуля не досягається — принаймні, через кінцеву кількість кроків охолодження. Це твердження **третього закону термодинаміки**, для доказу якого потрібна квантова механіка, яку ми тут не представляємо. Під час реальних експериментів фізики постійно знижували цю межу, причому найнижча температура була досягнута приблизно $1 \times 10^{-10} \text{K}$ в лабораторії низької температури Гельсінського технологічного університету в 2008 році.

Як і другий закон термодинаміки, третій закон термодинаміки можна сформулювати в різні шляхи. Одне з поширених тверджень третього закону термодинаміки таке: *температура абсолютного нуля не може бути досягнута через будь-яку кінцеву кількість кроків охолодження*. Іншими словами, температура будь-якої даної фізичної системи має бути кінцевою, тобто $T > 0$. Це породжує дуже цікаве запитання у фізиці: чи знаємо ми, як поводитися б система, якби вона перебувала при температурі абсолютного нуля? Причина, по якій система не може досягти 0 К, фундаментальна і вимагає квантової механіки, щоб повністю зрозуміти її походження. Але ми, звичайно, можемо запитати, що відбувається з ентропією системи, коли ми намагаємося охолодити її до 0 К. Оскільки кількість тепла, яку можна відвести від системи, стає зникаюче малою, ми очікуємо, що зміна ентропії системи вздовж ізотерми наближається до нуля, тобто

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0. \quad (4.13)$$

Це можна розглядати як інше твердження третього закону, при цьому всі ізотерми стають **ізентропічними** або перетворюються в оборотну ідеальну адіабату. Ми можемо висловити цей вираз словами: *система стає ідеально впорядкованою, коли її температура наближається до абсолютного нуля, а її ентропія наближається до свого абсолютного мінімуму.*

Третій закон термодинаміки ставить ще одне обмеження на те, що можна зробити, коли ми шукаємо енергетичні ресурси. Якби міг існувати резервуар з температурою абсолютного нуля, ми могли б мати двигуни з ККД 100%, що, звичайно, порушувало б другий закон термодинаміки.

ПЕРЕВІРТЕ СВОЄ РОЗУМІННЯ 4.6.

Кількість тепла Q поглинається з резервуара за температури T_h більш холодним резервуаром за температури T_c . Яка зміна ентропії гарячого резервуару, холодного резервуару та Всесвіту?

ПЕРЕВІРТЕ СВОЄ РОЗУМІННЯ 4.7.

Кусок міді вагою 50 г при температурі 20°C поміщають у великий ізольований бак з водою при 100°C. (а) Яка зміна ентропії шматка міді, коли він досягає теплової рівноваги з водою? (б) Яка зміна ентропії води? (с) Яка зміна ентропії у Всесвіті?

ІНТЕРАКТИВ

Перегляньте цей сайт (<https://openstax.org/l/21reversereact>), щоб дізнатися про ентропію та мікростани. Почніть із великого бар'єру посередині та 1000 молекул лише в лівій камері. Яка повна ентропія системи? Тепер зніміть бар'єр і дозвольте молекулам подорожувати зліва на праву сторону? Яка тепер повна ентропія системи? Нарешті, додайте тепло і запам'ятайте, що відбувається з температурою. Це збільшило ентропію системи?