Лекция 15

Тема: Теплопроводность, диффузия, внутреннее трение (вязкость). Основы термодинамики. Первое начало термодинамики

1.***Теплопроводность.*** Если в одной области газа средняя кинетическая энергия молекул больше, чем в другой, то с течением времени вследствие постоянных столкновений молекул происходит процесс выравнивания средних кинетических энергий молекул, т. е., иными словами, выравнивание температур. Перенос энергии в форме теплоты подчиняется закону ***Фурье:***

$$j_E = -\lambda \frac{dT}{dx} \qquad (1)$$

где j_E - плотность теплового потока — величина, определяемая энергией, переносимой в форме теплоты *в единицу времени через единичную площадку,* перпендикулярную оси *x,****λ*** — теплопроводность, d*T*/d*x* градиент температуры, равный скорости изменения температуры на единицу длины ***x*** в направлении нормали к этой площадке. Знак минус показывает, что при теплопроводности энергия переносится в направлении убывания температуры (поэтому знаки j_E и d*T*/d*x* -- противоположны). Теплопроводность λ численно равна плотности теплового потока при градиенте температуры, равном единице.

Можно показать, что

$$\lambda = 1/3 c_V \rho \langle v \rangle \langle l \rangle \qquad (2)$$

где c_V - ***удельная теплоемкость газа при постоянном объеме*** (количество теплоты, необходимое для нагревания 1 кг газа на 1 К при постоянном объеме), ρ - плотность газа, $\langle v \rangle$ - средняя скорость теплового движения молекул, $\langle l \rangle$ - средняя длина свободного пробега

2. ***Диффузия***. Явление диффузии заключается в том, что происходит самопроизвольное проникновение и перемешивание частиц двух соприкасающихся газов, жидкостей и даже твердых тел; диффузия сводится к обмену масс частиц этих тел возникает и продолжается, пока существует градиент плотности. Во время становления молекулярно-кинетической теории по вопросу диффузии возникли противоречия. Так как молекулы движутся с огромными скоростями, диффузия должна происходить очень быстро. Если же открыть в комнате сосуд с пахучим веществом, то запах распространяется довольно медленно. Однако противоречия здесь нет. Молекулы при атмосферном давлении обладают малой длиной свободного пробега и, сталкиваясь с другими молекулами, в основном «стоят» на месте.
Явление диффузии для химически однородного газа подчиняется закону ***Фика***:

$$j_m = -D\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}x} \qquad (3)$$

где j_m - плотность потока массы - ***величина, определяемая массой вещества, диффундирующего в единицу времени через единичную площадку, перпендикулярную оси x,*** D - диффузия (коэффициент диффузии), $\mathrm{d}p/\mathrm{d}x$ - градиент плотности, равный скорости изменения плотности на единицу длины ***x*** в направлении нормали к этой площадке.

Знак минус показывает, что перенос массы происходит в направлении убывания плотности (поэтому знаки j_m и $\mathrm{d}p/\mathrm{d}x$ противоположны). Диффузия D численно равна плотности потока массы при градиенте плотности, равном единице. Согласно кинетической теории газов,

$$D=1/3<v><l> \qquad (4)$$

3. ***Внутреннее тренне (вязкость).*** Механизм возникновения внутреннего трения между параллельными слоями газа (жидкости), движущимися с различными скоростями, заключается в том, что из-за хаотического теплового движения происходит обмен молекулами между слоями, в результате чего импульс слоя, движущегося быстрее, уменьшается, движущегося медленнее - увеличивается, что приводит к торможению слоя, движущегося быстрее, и ускорению слоя, движущегося медленнее.

Сила внутреннего трения между двумя слоями газа (жидкости) подчиняется **закону Ньютона:**

$$F = \eta \left| \frac{d\vartheta}{dx} \right| S \qquad (5)$$

где η - динамическая вязкость (вязкость), $\frac{d\vartheta}{dx}$ — градиент скорости, показывающий быстроту изменения скорости в направлении *x,* перпендикулярном направлению движения слоев, *S* - площадь, на которую действует сила *F.*

Взаимодействие двух слоев согласно второму закону Ньютона можно рассматривать как процесс, при котором от одного слоя к другому в единицу времени передается импульс, по модулю равный действующей силе. Тогда выражение (21) можно представить в виде

$$j = -\eta \frac{d\vartheta}{dx} \qquad (6)$$

где j_p - плотность потока импульса - величина, определяемая полным импульсом, переносимым в единицу времени в положительном направлении оси x через единичную площадку, перпендикулярную оси x, $\frac{d\vartheta}{dx}$ градиент скорости. Знак минус указывает, что импульс переносится в направлении убывания скорости (поэтому знаки j_p и $\frac{d\vartheta}{dx}$ противоположны).
Динамическая вязкость η численно равна плотности потока импульса при градиенте скорости, равном единице; она вычисляется по формуле

$$\eta = 1/3\rho\langle v\rangle\langle l\rangle. \qquad (7)$$

Из сопоставления формул (1), (3) и (6), описывающих явления переноса, следует, что закономерности всех явлений переноса сходны между собой. Эти законы были установлены задолго до того, как они были обоснованы и выведены из молекулярно-кинетической теории, позволившей установить, что внешнее сходство их математических выражений обусловлено общностью лежащего в основе явлений теплопроводности, диффузии и внутреннего трения молекулярного механизма перемешивания молекул в процессе их хаотического движения и столкновений друг с другом.

Важной характеристикой термодинамической системы является ее **внутренняя энергия** U — энергия хаотического (теплового) движения микрочастиц системы (молекул, атомов, электронов, ядер и т. д.) и энергия взаимодействия этих частиц. Из этого определения следует, что к внутренней энергии не относятся кинетическая энергия движения системы как целого и потенциальная энергия системы во внешних полях.

Внутренняя энергия — *однозначная функция* термодинамического состояния системы, т. е. в каждом состоянии система обладает вполне определенной внутренней энергией (она не зависит от того, как система пришла в данное состояние). Это означает, что при переходе системы из одного состояния в другое изменение внутренней энергии определяется только разностью значений внутренней энергии этих состояний и не зависит от пути перехода.

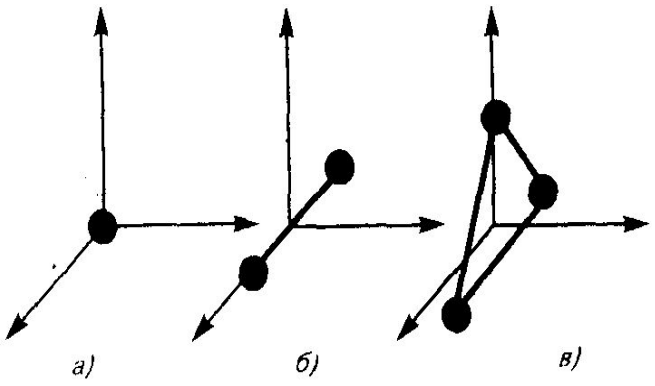

Рисунок 1

В ряде задач молекулу одноатомного газа (рис. 1, *а*) рассматривают как материальную точку, которой приписывают три степени свободы поступательного движения. При этом энергию вращательного движения можно не учитывать ($r \to 0$, $J = mr^2 \to 0$, $T_{вр} = J\omega^2/2 \to 0$).

В классической механике молекула двухатомного газа в первом приближении рассматривается как совокупность двух материальных точек, жестко связанных недеформируемой связью (рис. 1, б). Эта система кроме трех степеней свободы поступательного движения имеет еще две степени свободы вращательного движения. Вращение вокруг третьей оси (оси, проходящей через оба атома) лишено смысла. Таким образом, двухатомный газ обладает пятью степенями свободы ($i = 5$). Трехатомная (рис. 1, *в)* и многоатомная нелинейные молекулы имеют шесть степеней свободы: три поступательных и три вращательных. Естественно, что жесткой связи между атомами не существует. Поэтому для реальных молекул необходимо учитывать также степени свободы колебательного движения.

Независимо от общего числа степеней свободы молекул три степени свободы всегда поступательные. Ни одна из поступательных степеней свободы не имеет преимущества перед другими, поэтому на каждую из них приходится в среднем одинаковая энергия, равная 1/3 значения $<\varepsilon_0>$ в ($\langle \varepsilon_0 \rangle = E/N = m_0 \langle v_{кв} \rangle^2/2 = {}^3/_2 kT$)

$$\langle \varepsilon_1 \rangle = \frac{\langle \varepsilon_0 \rangle}{3} = \frac{1}{2} kT.$$

В классической статистической физике выводится **закон Больцмана о равномерном распределении энергии по степеням свободы молекул:** для статистической системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия, на каждую поступательную и вращательную степени свободы приходится в среднем кинетическая энергия, равная $kT/2$, а на каждую колебательную степень свободы — в среднем энергия, равная kT. Колебательная степень «обладает» вдвое большей энергией потому, что на нее приходится не только кинетическая энергия (как в случае поступательного и вращательного движений), но и потенциальная, причем средние значения кинетической и потенциальной энергий одинаковы. Таким образом, средняя энергия молекулы

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{i}{2} kT,$$

где i — сумма числа поступательных, числа вращательных в удвоенного числа колебательных степеней свободы молекулы:

$$i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} + 2i_{\text{колеб}}.$$

В классической теории рассматривают молекулы с жесткой связью между атомами; для них i совпадает с числом степеней свободы молекулы.

Так как в идеальном газе взаимная потенциальная энергия молекул равна нулю (молекулы между собой не взаимодействуют), то внутренняя энергия, отнесенная к одному молю газа, будет равна сумме кинетических энергий N_a молекул:

$$U_m = \frac{i}{2} kTN_A = \frac{i}{2} RT. \quad (8)$$

Внутренняя энергия для произвольной массы *m* газа.

$$U = \frac{m}{M} \frac{i}{2} RT = \nu \frac{i}{2} RT,$$

где *M* — молярная масса, ν — количество вещества.

Рассмотрим термодинамическую систему, для которой механическая энергия не изменяется, а изменяется лишь ее внутренняя энергия. Внутренняя энергия системы может изменяться в результате различных процессов, например совершения над системой работы или сообщения ей теплоты. Так, вдвигая поршень в цилиндр, в котором находится газ, мы сжимаем этот газ, в результате чего его температура повышается, т. е. тем самым изменяется (увеличивается) внутренняя энергия газа. С другой стороны, температуру газа и его внутреннюю энергию можно увеличить за счет сообщения ему некоторого количества теплоты — энергии, переданной системе внешними телами путем теплообмена (процесс обмена внутренними энергиями при контакте тел с разными температурами).

Таким образом, можно говорить о двух формах передачи энергии от одних тел к другим: работе и теплоте. Энергия механического движения может превращаться в энергию теплового движения, и наоборот. При этих превращениях соблюдается закон сохранения и превращения энергии; применительно к термодинамическим процессам этим законом и является первое начало термодинамики, установленное в результате обобщения многовековых опытных данных.

Допустим, что некоторая система (газ, заключенный в цилиндр под поршнем), обладая внутренней энергией U_1, получила некоторое количество теплоты Q и, перейдя в новое состояние, характеризующееся внутренней энергией U_2, совершила работу A над внешней средой, т. е. против внешних сил. Количество теплоты считается положительным, когда оно подводится к системе, а работа — положительной, когда система совершает ее против внешних сил. Опыт показывает, что в соответствии с законом сохранения энергии при любом способе перехода системы из первого состояния во второе изменение внутренней энергии $\Delta U=U_2-U_1$ будет одинаковым и равным разности между количеством теплоты Q, полученным системой, и работой A, совершенной системой против внешних сил:

$$\Delta U = Q - A,$$

или

$$Q = \Delta U + A. \qquad (9)$$

Уравнение (9) выражает **первое начало термодинамики:** теплота, сообщаемая системе, расходуется на изменение ее внутренней энергии и на совершение ею работы против внешних сил. Выражение (9) в дифференциальной форме будет иметь вид

$$dQ = dU + dA,$$

или в более корректной форме

$$\delta Q = dU + \delta A, \qquad (10)$$

где dU — бесконечно малое изменение внутренней энергии системы, δA — элементарная работа, δQ — бесконечно малое количество теплоты. В этом выражении dU является полным дифференциалом, а δA *и* δQ таковыми не являются. В дальнейшем будем использовать запись первого начала термодинамики в форме (10).

Если система периодически возвращается в первоначальное состояние, то изменение ее внутренней энергии $\Delta U=0$. Тогда, согласно первому началу термодинамики,

$$A = Q,$$

т. е. вечный двигатель первого рода — периодически действующий двигатель, который совершал бы бóльшую работу, чем сообщенная ему извне энергия, — невозможен (одна из формулировок первого начала термодинамики).