Типовой расчет №3

Молекулярная физика и термодинамика

Задача 3. Молекулярная физика и термодинамика

На рисунках 3.0-3.9 показан цикл, осуществляемый со смесью, состоящей из газа 1 массой m_1 и газа 2 массой m_2 , которые считаются идеальными. Цикл состоит из четырех процессов: a — изотерма, b — изобара, c — изохора, d — адиабата. Цикл показан на (PV)-диаграмме, значения P_1 , P_2 и V_1 заданы в таблице. Выполнить следующие задания:

- 1. Найти кажущуюся молярную массу смеси и эквивалентное число степеней свободы молекул смеси, а также показатель адиабаты смеси.
- 2. Записать уравнение всех процессов цикла и в соответствии с видом цикла найти или задать недостающие значения объема и давление в остальных угловых точках цикла.
- 3. Найти парциальные давления компонентов во всех угловых точках цикла.
- 4. Найти термодинамические температуры во всех угловых точках цикла и построить примерные графики цикла на (P,T) и (V,T)-диаграммах.
- 5. Найти изменения внутренней энергии, работу газа и количество теплоты, полученное газом во всех процессах цикла.

- 6. Вычислить КПД цикла и сравнить его с КПД цикла Карно, для которого температура нагревателя равна максимальной температуре в цикле, а температура охладителя минимальной.
- 7. Найти КПД холодильной машины, работающей по циклу, проходимому против часовой стрелки.
- 8. Найти средние, наиболее вероятные и среднеквадратичные скорости компонентов в каком-нибудь (по Вашему выбору) состоянии газа.
- 9. Какова была бы средняя длина свободного пробега молекул и среднее число столкновений за 1 с в состоянии 1, если бы в сосуде находился только газ 1 массой (m₁+m₂)? Каковы были бы при этом коэффициенты диффузии, вязкости и теплопроводности?
- 10. Как изменилось бы давление смеси в состоянии 4, если бы 50% молекул газа 2 диссоциировали на атомы? Считать процесс диссоциации изотермическим.

11. Найти количество молекул газа 1 в состоянии 4, чьи скорости отличаются от наиболее вероятной на 0,1%, а также аналогичную величину для средней скорости.

| | m ₁ , г | газ 1 | т ₂ , г | газ 2 | Р₁, кПа | Р ₂ , кПа | V ₁ , л |
|---|--------------------|-------------------------------|--------------------|-------------|---------|----------------------|--------------------|
| 0 | 8 | He | 4 | H_2 | 500 | 300 | 30 |
| 1 | 40 | Ar | 48 | O_2 | 450 | 250 | 25 |
| 2 | 40 | Ne | 42 | N_2^- | 400 | 150 | 20 |
| 3 | 84 | Kr | 70 | Cl_2 | 350 | 200 | 35 |
| 4 | 131 | Xe | 8 | H_{2}^{-} | 300 | 100 | 40 |
| 5 | 88 | CO_2 | 64 | O_2 | 475 | 175 | 45 |
| 6 | 34 | NH_3 | 28 | N_2^- | 600 | 275 | 50 |
| 7 | 54 | H_2O | 35 | Cl_2 | 375 | 125 | 55 |
| 8 | 30 | CH ₃ | 6 | H_{2}^{-} | 550 | 350 | 60 |
| 9 | 52 | C ₂ H ₂ | 64 | 0, | 600 | 375 | 65 |

Имеем данные: газ1 - He, m1=8 г; газ2 — Cl2, m2=35 г, P1=600 Кпа, P2=250 Кпа, V1=50 л.

Решение.

1. Найти кажущуюся молярную массу смеси и эквивалентное число степеней свободы молекул смеси, а также показатель адиабаты смеси. Обозначим М1 и М2 — молярные массы компонентов смеси.

Для сокращения записей удобно использовать понятие «количество вещества» или, что тоже самое – количество молей **v=m/M** вещества – это отношение массы вещества к его молярной массе. При таком обозначении уравнение состояния – уравнение Менделеева – Клапейрона запишется в виде:

 $PV = \nu RT$

Мы имеем для гелия $v_1 = m_1/M_{He} = 2$ моль, $v_2 = m_2/2M_{Cl} = 0.5$ моль. Двойка в знаменателе последней формулы обусловлена тем, что хлор двухатомный газ и масса молекулы вдвое превосходит массу атома.

Эквивалентную молярную массу определим из закона Дальтона: давление газовой смеси равно сумме давлений компонентов смеси. Сложим уравнения Менделеева — Клапейрона, записанные для компонентов смеси?

$$P_1V = \nu_1RT$$
$$P_2V = \nu_2RT$$

$$(P_1+P_2)V = (\nu_1 + \nu_2)RT = \frac{m_1 + m_2}{\langle M \rangle}RT$$

Через <M> обозначена эквивалентная молярная масса смеси, которая из этого равенства определится следующей формулой:

$$< M> = rac{m_1 + m_2}{
u_1 +
u_2} = rac{8\Gamma + 35\Gamma}{4rac{\Gamma}{MOЛЬ}} = rac{8\Gamma + 35\Gamma}{4rac{\Gamma}{MOЛЬ}} = 17.2\Gamma/$$
моль.

представляет собой эквивалентную молярную массу смеси.

Эквивалентное число степеней свободы, которое обозначим через i, определится из формулы приращения внутренней энергии изохорного нагрева:

$$\Delta U = (\nu_1 + \nu_2) \frac{i}{2} R \Delta T$$

Это приращение естественно равно сумме приращений внутренних энергий составляющих смесь газов:

$$\Delta U = (\nu_1 + \nu_2) \frac{i}{2} R \Delta T = \frac{m_1}{M_1} \frac{i_1}{2} R \Delta T + \frac{m_2}{M_2} \frac{i_2}{2} R \Delta T$$

Рассматривая это равенство как уравнение для і, получим:

$$i = \frac{\nu_1 i_1 + \nu_2 i_2}{\nu_1 + \nu_2}$$

Наша смесь состоит из 2 молей одноатомного газа — гелия и полумоля двухатомного газа — хлора. Отношение (m/M) представляет собой число молей. Следовательно, ν_1 =2 мол, ν_2 =0.5 моль. После подстановки получим:

$$i = \frac{2 * 3 + 0.5 * 5}{2.5} = 3.4$$

Показатель адиабаты — это отношение молярных теплоемкостей при постоянном давлении и постоянном объеме:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{\frac{i}{2} + 1}{i/2} = \frac{i + 2}{i} = 1.588235294$$

Первый пункт выполнен.

2. Записать уравнение всех процессов цикла и в соответствии с видом цикла найти или задать недостающие значения объема и давление в остальных угловых точках цикла.

В нашем случае не заданы параметры точки 3, в которой стыкуются адиабата и изотерма. Зададим положение этой точки условием $V_3 = V_2/1.5$.

В исходной точке (1) давление и объем заданы, температура определится уравнением состояния:

$$P_1V_1 = \frac{m_1 + m_2}{\langle M \rangle} RT_1 = T_1 = \frac{P_1V_1 \langle M \rangle}{R(m_1 + m_2)} = 1444.043K$$

Запишем уравнения процессов:

Участок 1-2 Изохора. Уравнение $P_1T_2=P_2T_1$. Из этого равенства определится температура второй точки T2=T1*P2/P1=601.68~K;

Участок 2-3. Адиабата. Уравнение

$$P_3V_3^{\gamma} = P_2V_2^{\gamma}$$

Поскольку V3=V2/1.5=33.333 л, будем иметь

$$P_3 = P_2 * 1.5^{\gamma} = 250 \text{Kma} * 1.5^{\gamma} = 4.76 * 10^5 \text{Tma}$$
.

Температура в точке диаграммы 3 найдется из уравнения состояния

$$T_3 = \frac{P_3 V_3 < M >}{R(m_1 + m_2)} = 763.75$$
K

Участок 3-4. Изотерма Т4=Т3, Уравнение:

PV=const

Кроме того, по графику цикла P4=P1. Определится объем V_4 = P_3V_3/P_1 = 26.44л

Участок 4-1 — изобара, которая свяжет параметры V4, T4 с V1, T1 следующим уравнением $V_4 = V_1 * T_3 / T_1$. Поскольку все члены этого равенства уже вычислены ранее, его можно рассматривать как проверку полученных значений.

Поместим для наглядности параметры состояний газа в точках 1, 2, 3, 4 в следующую таблицу.

| Р1=600 Кпа | V1=50 л | |
|------------|-------------|-------------|
| Р2=250 Кпа | V2=50 л | T2=601.68 K |
| Р3=476 КПа | V3=33.333 л | |
| Р4=600 Кпа | V4=26.44л | |

3. Найти парциальные давления компонентов во всех угловых точках цикла.

Давление каждой из компонент смеси определятся уравнением Менделева — Клапейрона, записанного для угловых точек цикла

$$P_{1He} = \frac{v_1 R T_1}{V_1} = 480 \text{ KПа}; \qquad P_{1Cl} = \frac{v_2 R T_1}{V_1} = 120 \text{ KПа}$$

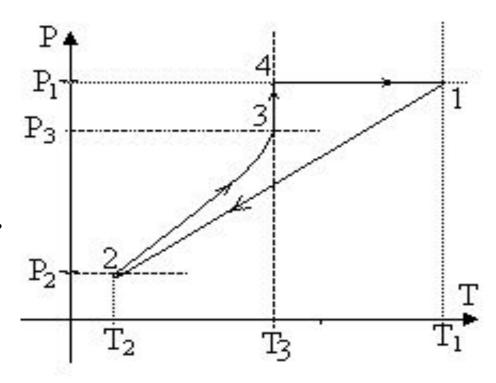
Аналогично для других угловых точек вычисляем самостоятельно.

1. Найти термодинамические температуры во всех угловых точках цикла и построить примерные графики цикла на (P,T) и (V,T)-диаграммах.

Термодинамическая температура смеси уже вычислена во всех угловых точках цикла, ее значения представлены в таблице.

На рисунке показан рассматриваемый цикл в координатах Р-Т. Он

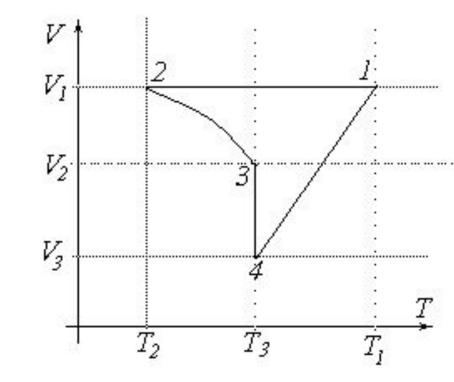
включает в себя изохорическое расширения — участок 1-2, адиабатическое сжатие — участок 2-3, изотермическое сжатие — участок 3-4, изобарическое расширение — участок 4-1. На участке 2-3 зависимость давления от температуры нелинейна.



Аналогично можно изобразить цикл в координатах V-T.

5. Найти изменения внутренней энергии, работу газа и количество теплоты, полученное газом во всех процессах цикла

В процессе изохорного охлаждения (участок 1-2) работа не совершается, газ отдает внутреннюю энергию, которая получит отрицательное приращение на величи $H_{J-2} = \nu C_V (T_2 - T_1) = \nu \frac{1}{2} (T_2 - T_1) = -29750 Дж$



Адиабатическое сжатие на участке 2-3 сопровождается превращением работы внешних сил во внутреннюю энергию газовой смеси, которая получит положительное приращение:

$$U_{2-3} = -\int_{V_2}^{V_3} P dV$$

Давление и объем в адиабатическом процессе связаны соотношением $PV^{\gamma}=A$, шде A- константа, которую можно определить в начальной точке участка: $A=P_2V_2^{\gamma}$.

В результате мы получим:

$$U_{2-3} = -P_2 V_2^{\gamma} \int_{V_2}^{V_3} \frac{dV}{V^{\gamma}} = \frac{P_2 V_2^{\gamma}}{1 - \gamma} \left(V^{1-\gamma} |_{V_2}^{V_3} \right)$$
$$= \frac{P_2 V_2}{\gamma - 1} \left(\left(\frac{V_2}{V_3} \right)^{\gamma - 1} - 1 \right) = 5723.81 \text{Дж}$$

На участке изотермического сжатия 3-4 внутренняя энергия смеси не изменяется U_{3-4} =0.

На последнем участке цикла 4-1 происходит изобарическое расширение, смесь совершает работу. Кроме того, на этом участке газовая смесь подогревается, вследствие чего температура ее не уменьшается, а увеличивается. Приращение внутренней энергии равно

$$U_{4-1} = \nu C_V (T_1 - T_4) = \nu \frac{iR}{2} (T_1 - T_4) = 24026.23$$
Дж

Легко сделать проверку вычислений. Сумма изменений внутренней энергии на всех участках замкнутого цикла должна равняться нулю: $U_{12} + U_{23} + U_{41} = 0.04 \; \text{Дж}$

Небольшое отличие от нуля обусловлено округлениями результатов вычислений.

6. Вычислить КПД цикла и сравнить его с КПД цикла Карно, для которого температура нагревателя равна максимальной температуре в цикле, а температура охладителя — минимальной Подсчитаем совершенную за цикл механическую работу:

$$A_{\text{Mex}} = P_1(V_1 - V_4) - U_{2-3} + \int_{V_3}^{V_4} p dV$$

Первое слагаемое — это работа на участке изобарического расширения (4-1). Второе слагаемое отрицательно, поскольку на участке 2-3 внешние силы совершают работу над газовой смесью, сжимая ее. Эта работа целиком уходит на увеличение внутренней энергии смеси.

Третье слагаемое также отрицательно, так как на участке 3-4 внешние силы изотермически сжимают смесь. На данном участке (3-4) PV=A, где константа A определится в какой-либо точке участка, например, в начальной: $A=P_3V_3$. Тогда

$$\int_{V_3}^{V_4} p dV = P_3 V_3 \ln^{\frac{1}{10}} \left(\frac{V_4}{V_3} \right)$$

Механическая работа, совершенная за один цикл газовой смесью будет равна:

$$A_{\text{mex}} = P_1(V_1 - V_4) - U_{2-3} + P_3V_3 \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) = 4853.179$$
Дж

В ходе цикла газовая смесь получает от нагревателя тепло при изобарическом расширении на участке 4-1. Полученное тепло можно вычислить по формуле изобарического процесса $Q_{_{\!A^{1}}}$ =Cp*v*(T1-T4)= 38159.312 Дж

На остальных участках смесь тепла не получает. КПД цикла будет равно

$$\eta = \frac{A_{\text{Mex}}}{Q_{41}} = 0.1241$$

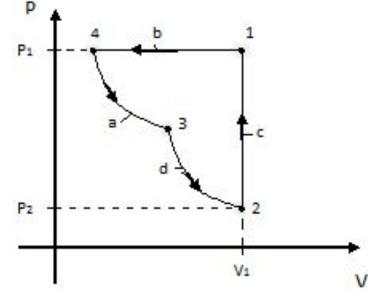
КПД цикла Карно при температуре нагревателя Т1 и температуре холодильника Т2 будет равен:

$$\eta_{\text{Карн}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 0.5833$$

Естественно, КПД идеального цикла оказался существенно больше.

•7. Найти КПД холодильной машины, работающей по циклу, проходимому против часовой стрелки.

Для холодильной машины к. п. д. определяют, как <u>отношение полученного</u> холода (т. е. теплоты, отнятой от более холодного резервуара) к затраченной работе. Эта величина называется холодильным коэффициентом.



Затраченная работа по модулю будет равна полученной при цикле в исходном направлении, только в случае холодильника эту работу совершает внешняя сила. Теплота, отнимаемая от холодного тела, будет зависеть от того какому участку цикла мы припишем этот отбор теплоты

В качестве участка отбора теплоты можно взять участок изотермического расширения (4-3). Количество отобранной теплоты будет равно совершенной газовой смесью работе.

$$Q_{4-3} = -P_3 V_3 \ln \left(\frac{V_4}{V_3}\right) = 3673.109$$
Дж

Холодильный КПД будет равен

$$\eta_{\text{хол}} = \frac{Q_{4-3}}{A_{\text{mex}}} = 0.77554$$

Холодильный КПД получился меньше 1, однако ему не запрещено быть и больше 1.

Например на участке 2-1 также происходит отбор тепла у какого-то внешнего тела. При этом рабочая газовая смесь изохорически нагревается от температуры Т2 до температуры Т1. Количество поглощенной теплоты будет равно:

$$Q_{2-1} = \nu C_{\nu} * (T1 - T2) = 29750$$
Дж

Соответственно холодильный КПД окажется равным

$$\eta_{\text{хол}} = \frac{Q_{2-1}}{A_{\text{mex}}} = 6.28$$

8. Найти средние, наиболее вероятные и среднеквадратичные скорости компонентов в каком-нибудь (по Вашему выбору) состоянии газа

Выберем для вычисления скоростей точку 1 на диаграмме цикла. В этой точке температура смеси равна T=1444.043К. рассматриваются три вида осреднения скоростей молекул: наиболее вероятная, средняя, среднеквадратичная. Формулы, выражающие эти средние, имеют следующий вид:

$$v_{\mathrm{B}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}; \quad \overline{v} = \sqrt{\frac{8RT}{M}}; \quad \sqrt{\overline{v^2}} = v_{\mathrm{cp.kb}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

Единственная тонкость в вычислении средних скоростей — это соблюдение размерностей. Необходимо подставлять величину газовой постоянной в системе СИ: R=8.31 Дж/(моль*К) и молярную массу в Кг/моль. Вычислим средние скорости для гелия M=4*10⁻³Kг/моль. Тогда:

$$v_{\rm B} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = 2449.48974 \frac{\rm M}{\rm c}; \quad \overline{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = 2764.65 \frac{\rm M}{\rm c};$$

$$v_{\rm cp.kb} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = 3000 \frac{\rm M}{\rm c}$$

Аналогичные расчета для хлора с молярной массой 7*10⁻² Kr/моль дают следующие результаты:

$$v_{\rm B} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = 585.54 \frac{\rm M}{\rm c}; \quad \overline{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = 660.879 \frac{\rm M}{\rm c}; \quad v_{\rm cp.kb}$$

$$= \sqrt{\frac{3RT}{M}} = 717.137 \frac{\rm M}{\rm c}$$

Более тяжелые молекулы хлора движутся медленнее легких молекул гелия.

9. Какова была бы средняя длина свободного пробега молекул и среднее число столкновений за 1 с в состоянии 1, если бы в сосуде находился только газ 1 массой (т1+т2)? Каковы были бы при этом коэффициенты диффузии, вязкости и теплопроводности? Такие параметры как средняя длина свободного пробега молекул- λ и среднее число столкновений за 1 с – z определяются тремя величинами: сечением рассеяния — σ , концентрацией молекул — n и средней скоростью движения молекул $v_{\text{отн}}$.

$$\lambda = \frac{1}{\sigma n \sqrt{2}}$$

$$z = \sigma n \overline{v} \sqrt{2}$$

Параметры явлений переноса — коэффициент диффузии, коэффициент теплопроводности одноатомного газа и коэффициент вязкости определяются следующими формулами:

$$D = \frac{\lambda \overline{v}}{3}$$

$$\kappa = \frac{nk\overline{v}\lambda}{2}$$

$$\eta = \frac{\rho v \lambda}{3}$$

Где ρ – плотность газа – масса в единице объема.

В нашем случае газ 1 — это гелий. Если его масса будет равна m=8 г+35 г=43 г и он будет в объеме V=50 л при давлении P=600 Кпа, то его температура определится уравнением состояния

$$T = \frac{PV}{\frac{m}{M_1}R} 335.824 K$$

При этом средняя скорость движения молекул будет равна

$$\overline{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8PV}{\pi m}} = 1333.2 \frac{M}{C}$$

Плотность газа также выразится через уравнение состояния:

$$\rho = \frac{PM_1}{RT} = 0.86 \frac{K\Gamma}{M^3}$$

Уравнение состояния можно записать через постоянную Больцмана k и количество молекул – N.

$$PV = NkT$$

Откуда определится концентрация молекул — их число в единице объема:

$$n = \frac{N}{V} = \frac{P}{kT} = 1.29 * 10^{26}$$

Диаметр молекулы гелия считается равным d=0.2 нм. При этом площадь сечения рассеяния

$$\sigma = \pi d^2 = 1.256 * 10^{-19} \text{ m}^2$$

Подставим найденные величины в формулы для средней длины свободного пробега и средней частоты столкновений:

$$\lambda = \frac{1}{\sigma n \sqrt{2}} = 4.34 * 10^{-8} \text{ M}$$

$$z = \sigma n \overline{v} \sqrt{2} = 5.43 * 10^{10} \frac{1}{c}$$

Подставим необходимые величины в формулы для параметров переноса и получим. Коэффициент диффузии

$$D = \frac{\lambda \overline{\nu}}{3} = 1.932 * 10^{-5} \frac{M^2}{c}$$

Коэффициент теплопроводности:

$$\kappa = \frac{nk\overline{v}\lambda}{2} = 0.051789 \frac{Дж}{M*c*K}$$

Коэффициент вязкости:

$$\eta = \frac{\rho \overline{\nu} \lambda}{3} = 1.6614 * 10^{-5} \frac{Kr}{M * c}$$

10. Как изменилось бы давление смеси в состоянии 4, если бы 50% молекул газа 2 диссоциировали на атомы? Считать процесс диссоциации изотермическим.

В этом случае мы имели бы смесь из трех газов: одноатомного гелия, одноатомного хлора и двухатомного хлора. Суммарная масса смеси остается прежней. Объем также считаем неизменившимся. Количество молей гелия остается прежним v1=2 мол. Количество молей двухатомного хлора уменьшится в два раза и будет равно v2=0.25 мол. Кроме того, добавится v3=0.5 мол одноатомного хлора. Давление смеси определится законом Дальтона:

$$P_{4\Sigma} = P_{41} + P_{42} + P_{43} = \frac{(\nu_1 + \nu_2 + \nu_3)RT_4}{V_4} = 660 \text{ K}\Pi a$$

Таким образом, давление увеличилось с 600 Кпа до 660 Кпа. Это естественно, поскольку увеличилось количество молей газа

11. Найти количество молекул газа 1 в состоянии 4, чьи скорости отличаются от наиболее вероятной на 0,1%, а также аналогичную величину для средней скорости

Распределение молекул по абсолютному значению скоростей определяется функцией плотности распределения:

$$\frac{dn}{dv} = \frac{4Nv^2}{\sqrt{\pi}v_{\rm B}^3} e^{-\left(\frac{v}{v_{\rm B}}\right)^2}$$

Где N — общее число молекул. Количество молекул, со скоростями, отличающимися от наиболее вероятной точно на 0.1%, очевидно рано нулю. Однако можно вычислить количество молекул, чьи скорости находятся в интервале от $v_{\rm B}$ - $v_{\rm B}$ *5*10⁻⁴ до $v_{\rm B}$ + $v_{\rm B}$ *5*10⁻⁴. Относительная величина этого интервала составляет 10^{-3} , что равно 0.1%.

Поскольку интервал очень узкий, можно пренебречь изменениями плотность распределения в его пределах. Тогда

$$\Delta n = \left[\frac{4Nv^2}{\sqrt{\pi}v_{\rm B}^3} e^{-\left(\frac{v}{v_{\rm B}}\right)^2} |_{v=v_{\rm B}} \right] \Delta v = N \frac{10^{-3}}{e\sqrt{\pi}} = N * 2.076 * 10^{-4}$$

Общее число молекул – N определится произведением числа Авогадро на число молей газа. Наша смесь содержит 2 моля гелия. Следовательно, N=2*6.02*10²³. Искомое число:

 $\Delta n = 2.5 * 10^{20}$.

Средняя скорость превышает наиболее вероятную в 1.13475 раз.