

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 (P,V)-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 давления 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.

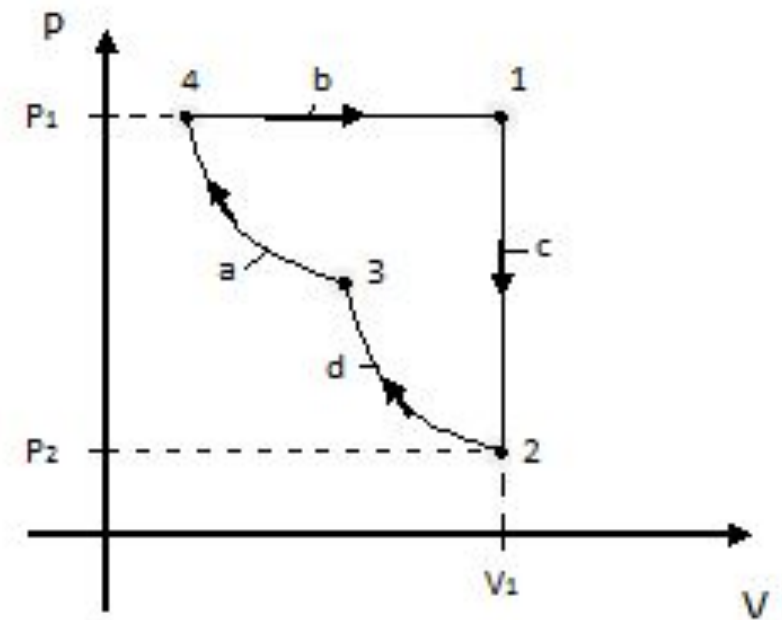
6. Вычислить КПД цикла и сравнить его с КПД цикла Карно, для которого температура нагревателя равна максимальной температуре в цикле, а температура охладителя – минимальной.

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 (m_1+m_2) ? 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.

	$m_1, \text{ г}$	газ 1	$m_2, \text{ г}$	газ 2	$P_1, \text{ кПа}$	$P_2, \text{ кПа}$	$V_1, \text{ л}$
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 ₂ O	35	Cl ₂	375	125	55
8	30	CH ₃	6	H ₂	550	350	60
9	52	C ₂ H ₂	64	O ₂	600	375	65

Имеем данные: газ1 - He, $m_1=8$ г; газ2 – Cl₂, $m_2=35$ г, $P_1=600$ Кпа, $P_2=250$ Кпа, $V_1=50$ л.

Решение.

1. Найти кажущуюся молярную массу смеси и эквивалентное число степеней свободы молекул смеси, а также показатель адиабаты смеси. Обозначим M_1 и M_2 – молярные массы компонентов смеси.

Для сокращения записей удобно использовать понятие «количество вещества» или, что тоже самое – количество молей $\nu=m/M$ 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 $\nu_1 = m_1 / M_{\text{He}} = 2$ моль, $\nu_2 = m_2 / 2M_{\text{Cl}} = 0.5$ 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?

$$P_1 V = \nu_1 RT$$

$$P_2 V = \nu_2 RT$$

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

Через $\langle M \rangle$ обозначена эквивалентная молярная масса смеси, которая из этого равенства определится следующей формулой:

$$\langle M \rangle = \frac{m_1 + m_2}{\nu_1 + \nu_2} = \frac{8\text{г} + 35\text{г}}{\frac{8\text{г}}{4\frac{\text{г}}{\text{моль}}} + \frac{35\text{г}}{70\frac{\text{г}}{\text{моль}}}} = \mathbf{17.2\text{г/моль.}}$$

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 i , 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, $\nu_1 = 2 \text{ моль}$, $\nu_2 = 0.5 \text{ моль}$. 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:

$$P_1 V_1 = \frac{m_1 + m_2}{\langle M \rangle} R T_1 \Rightarrow T_1 = \frac{P_1 V_1 \langle M \rangle}{R (m_1 + m_2)} = 1444.043 \text{ K}$$

Запишем уравнения процессов:

Участок 1-2 Изохора. Уравнение $P_1 T_2 = P_2 T_1$. Из этого равенства определится температура второй точки $T_2 = T_1 * P_2 / P_1 = 601.68 \text{ К}$;

Участок 2-3. Адиабата. Уравнение

$$P_3 V_3^\gamma = P_2 V_2^\gamma$$

Поскольку $V_3 = V_2 / 1.5 = 33.333 \text{ л}$, будем иметь

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

Температура в точке диаграммы 3 найдется из уравнения состояния

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

Участок 3-4. Изотерма $T_4=T_3$, Уравнение:

$$PV=\text{const}$$

Кроме того, по графику цикла $P_4=P_1$. Определится объем

$$V_4=P_3 V_3/P_1=26.44\text{л}$$

Участок 4-1 – изобара, которая свяжет параметры V_4, T_4 с V_1, T_1 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.

$P_1=600 \text{ Кпа}$	$V_1=50 \text{ л}$	
$P_2=250 \text{ Кпа}$	$V_2=50 \text{ л}$	$T_2=601.68 \text{ К}$
$P_3=476 \text{ КПа}$	$V_3=33.3333 \text{ л}$	
$P_4=600 \text{ Кпа}$	$V_4=26.44 \text{ л}$	

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

Давление каждой из компонент смеси определяется уравнением Менделеева – Клапейрона, записанного для угловых точек цикла

$$P_{1He} = \frac{\nu_1 RT_1}{V_1} = 480 \text{ КПа}; \quad P_{1Cl} = \frac{\nu_2 RT_1}{V_1} = 120 \text{ КПа}$$

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 $P-T$. Он включает в себя изохорическое

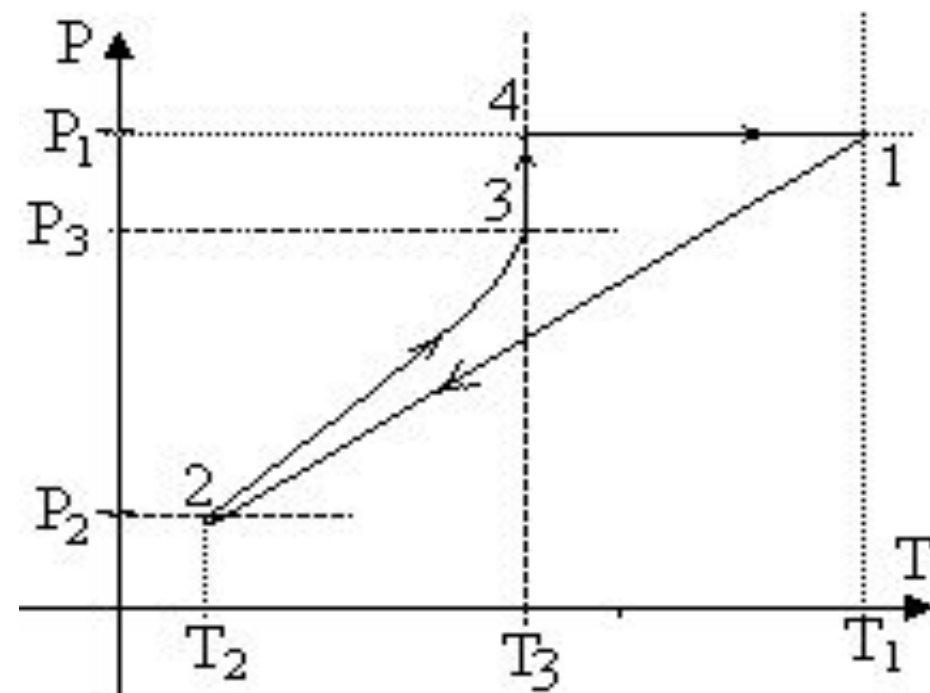
расширения – участок 1-2,

адиабатическое сжатие – участок 2-3,

изотермическое сжатие – участок 3-4,

изобарическое расширение – участок 4-1.

На участке 2-3 зависимость давления от температуры нелинейна.

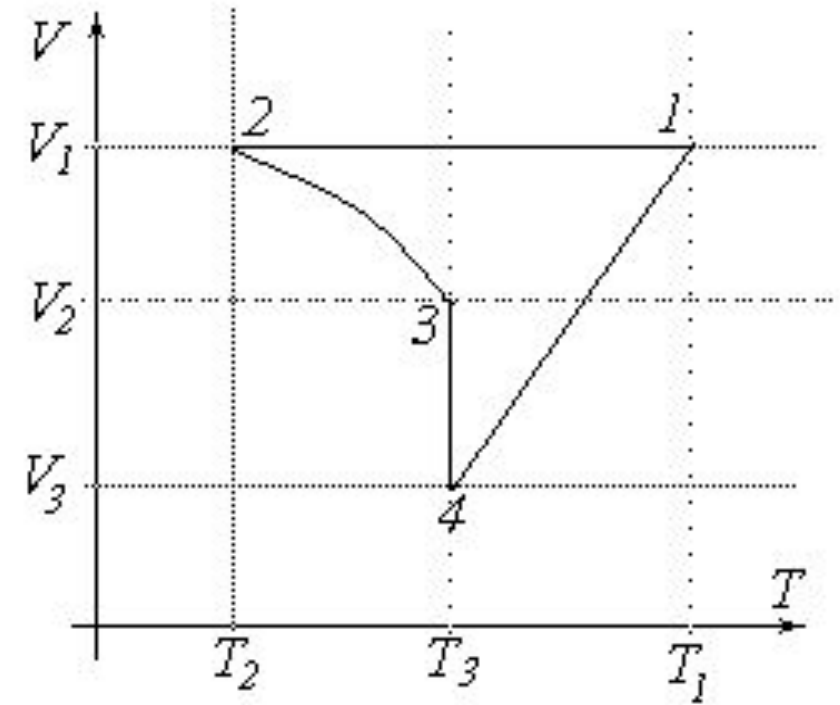


Аналогично можно изобразить цикл в координатах V-T.

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

$$Q_{1-2} = \nu C_V (T_2 - T_1) = \nu \frac{5}{2} (T_2 - T_1) = -29750 \text{ Дж}$$



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 $PV^\gamma = A$, где A – константа, которую можно определить в начальной точке участка: $A = P_2 V_2^\gamma$.

В результате мы получим:

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

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

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

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:

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

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

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

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

$$A_{\text{мех}} = P_1(V_1 - V_4) - U_{2-3} + P_3 V_3 \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) = 4853.179 \text{ Дж}$$

В ходе цикла газовая смесь получает от нагревателя тепло при изобарическом расширении на участке 4-1. Полученное тепло можно вычислить по формуле изобарического процесса

$$Q_{41} = C_p \cdot \nu \cdot (T_1 - T_4) = 38159.312 \text{ Дж}$$

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

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

КПД цикла Карно при температуре нагревателя T_1 и температуре холодильника T_2 будет равен:

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

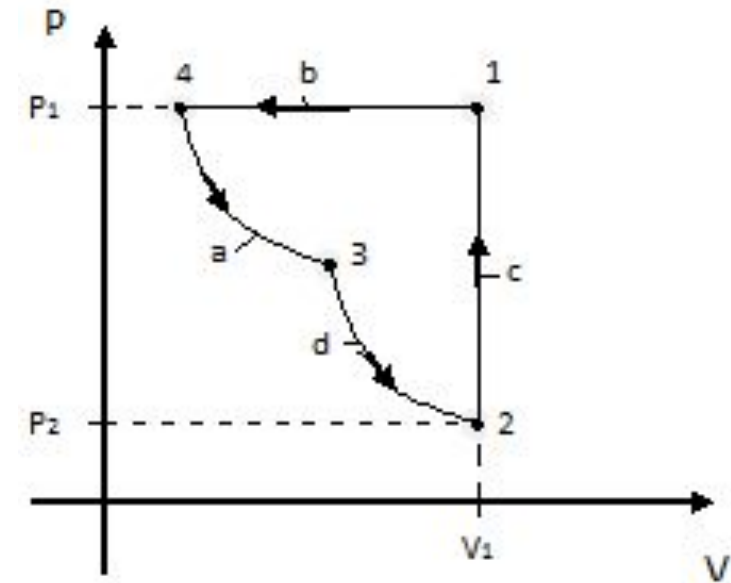
Естественно, КПД идеального цикла оказался существенно больше.

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

Для холодильной машины к. п. д.

определяют, как отношение полученного 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.

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

Холодильный КПД будет равен

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

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 T_2 до температуры T_1 . Количество поглощенной теплоты будет равно:

$$Q_{2-1} = \nu C_v * (T_1 - T_2) = 29750 \text{ Дж}$$

Соответственно холодильный КПД окажется равным

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

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 $T=1444.043\text{K}$. рассматриваются три вида осреднения скоростей молекул: наиболее вероятная, средняя, среднеквадратичная. Формулы, выражающие эти средние, имеют следующий вид:

$$v_{\text{в}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}; \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{M}}; \quad \sqrt{\overline{v^2}} = v_{\text{ср.кв}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

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 $M=4*10^{-3}$ Кг/моль. Тогда:

$$v_B = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = 2449.48974 \frac{\text{м}}{\text{с}}; \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = 2764.65 \frac{\text{м}}{\text{с}};$$

$$v_{\text{ср.кв}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = 3000 \frac{\text{м}}{\text{с}}$$

Аналогичные расчёты для хлора с молярной массой $7 \cdot 10^{-2}$ Кг/моль дают следующие результаты:

$$v_B = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = 585.54 \frac{\text{м}}{\text{с}}; \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = 660.879 \frac{\text{м}}{\text{с}}; \quad v_{\text{ср.кв}}$$
$$= \sqrt{\frac{3RT}{M}} = 717.137 \frac{\text{м}}{\text{с}}$$

Более тяжёлые молекулы хлора движутся медленнее лёгких 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 (m_1+m_2) ? 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 $v_{отн}$.

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

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

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

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

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

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

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

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

При этом средняя скорость движения молекул будет равна

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8PV}{\pi m}} = 1333.2 \frac{\text{м}}{\text{с}}$$

Плотность газа также выразится через уравнение состояния:

$$\rho = \frac{PM_1}{RT} = 0.86 \frac{\text{Кг}}{\text{м}^3}$$

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

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

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

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

$$z = \sigma n \bar{v} \sqrt{2} = 5.43 * 10^{10} \frac{1}{\text{с}}$$

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

$$D = \frac{\lambda \bar{v}}{3} = 1.932 * 10^{-5} \frac{\text{м}^2}{\text{с}}$$

Коэффициент теплопроводности:

$$\kappa = \frac{nk\bar{v}\lambda}{2} = 0.051789 \frac{\text{Дж}}{\text{м} * \text{с} * \text{К}}$$

Коэффициент вязкости:

$$\eta = \frac{\rho \bar{v} \lambda}{3} = 1.6614 * 10^{-5} \frac{\text{Кг}}{\text{м} * \text{с}}$$

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 $\nu_1=2$ мол. Количество молей двухатомного хлора уменьшится в два раза и будет равно $\nu_2=0.25$ мол. Кроме того, добавится $\nu_3=0.5$ мол одноатомного хлора. Давление смеси определится законом Дальтона:

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

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:

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

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

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

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

Общее число молекул – N определится произведением числа Авогадро на число молей газа. Наша смесь содержит 2 моля гелия. Следовательно, $N=2*6.02*10^{23}$. Искомое число:

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

Средняя скорость превышает наиболее вероятную в 1.13475 раз.