

Лекция21. **Понятие о вакууме**

1. Коэффициенты переноса и их зависимость от давления.
2. Понятие о вакууме.

1. Коэффициенты переноса и их зависимость от давления

Сопоставим

$N = -D \mathbf{grad}U$ или $N = -D \frac{dn}{dx}$ – Уравнение Фика для диффузии;

$K = -\eta \mathbf{grad}u$ или $K = -\eta \frac{du}{dz}$ – Уравнение Ньютона для трения;

$Q = -\chi \mathbf{grad}T$ или $Q = -\chi \frac{dT}{dx}$ – Уравнение Фурье для теплопроводности.

Все эти законы были установлены опытно, задолго до обоснования молекулярно – кинетической теорией.

Эта теория позволила установить, что внешнее сходство уравнений обусловлено общностью лежащих в их основе молекулярного механизма перемешивания молекул в процессе их теплового хаотического движения. Однако к концу XIX века, несмотря на блестящие успехи молекулярно – кинетической теории ей не доставало твёрдой опоры – прямых экспериментов, доказывающих существование атомов и молекул. Это дало возможность некоторым учёным, философам (Максвелл, Освальд) – наверное вы изучали это течение – субъективный идеализм, заявлять, что схожесть формул – это произвол учёных – упрощённое математическое описание явления.

Но это конечно не так. Все выше указанные коэффициенты связаны между собой и все выводы молекулярно – кинетической теории подтверждены опытно.

Коэффициент диффузии $D = \frac{1}{3} \lambda \langle v \rangle$

Коэффициент вязкости $\eta = \frac{1}{3} \lambda \langle u \rangle \rho = D \rho$

Коэффициент теплопроводности $\chi = \frac{1}{3} \lambda \langle u \rangle \rho c_v = D \rho c_v$
(здесь m – масса одной молекулы, а $nm^3 = \rho$ – плотность).

Из анализа этих формул вытекает целый ряд важных выводов.

Рассмотрим зависимость коэффициента переноса от давления p .

Так как скорость теплового движения молекул $\bar{v}_T \sim \sqrt{T}$ и не зависит от давления p , а коэффициент диффузии $D \sim \lambda$ то и зависимость D от p должна быть подобна зависимости $\lambda(p)$.

При обычных давлениях и в разреженных газах $D \sim \frac{1}{p}$, в высоком вакууме $D = \text{const}$.

Нужно сказать, что вакуум – понятие относительное. Для газа – нормальное давление 1 атм, а $\sim 10^{-5}$ – вакуумное. С ростом давления уменьшается λ и затрудняется диффузия ($D \rightarrow 0$).

При $T = \text{const}$ $\rho \sim p$ отсюда, при обычных давлениях: $\rho \sim p$, $\nu \approx \frac{1}{p} \text{const}$; в вакууме $D = \text{const}$, $\rho \sim p$, $\eta \sim \rho$.

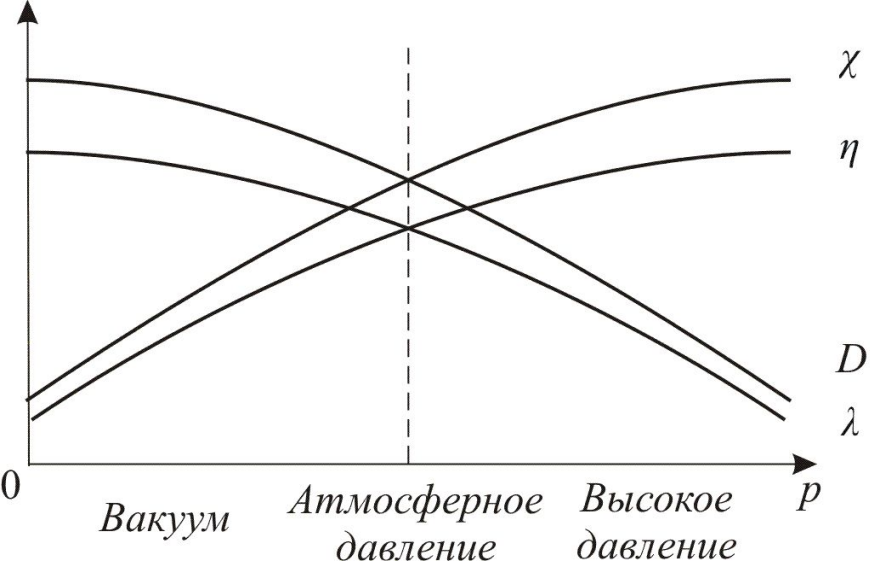


Рис. 21.8

С увеличением p и ρ , повышается число молекул переносящих импульс из слоя в слой, но даёт уменьшенное расстояние свободного пробега λ . Поэтому вязкость η не зависит от давления p – это подтверждено экспериментально.

На (рис. 21.8) показаны зависимости коэффициентов переноса и λ от p . То есть здесь изображено всё, о чём мы говорили выше. Эти зависимости широко используют в технике (например при измерении вакуума).

Молекулярное течение. Эффузия газов

Молекулярное течение – течение газов в условиях вакуума. То есть, когда молекулы не сталкиваются друг с другом. В вакууме происходит передача импульса непосредственно стенкам сосуда, то есть происходит трение газа о стенки сосуда. Трение перестаёт быть внутренним и понятие вязкости теряет свой прежний смысл (как трение одного слоя газа о другой).

Течение газа в условиях вакуума через отверстие (под действием разности давлений) называется эффузией газа.

Как при молекулярном течении, так и при эффузии количество протекающего в единицу времени газа обратно пропорционально корню квадратному из молярной массы:

$$n \sim \frac{1}{\sqrt{\mu}} \quad (21.32)$$

Эту зависимость тоже широко используют в технике (например, при разделении изотопов U^{235} и U^{238} используют газ UF_6).

2. Понятие о вакууме

Газ называется разреженным (разреженный газ), если его плотность столь мала, что средняя длина свободного пробега молекул $\langle \lambda \rangle$ может быть сравнима с линейными размерами l сосуда, в котором находится газ. Такое состояние газа также называется **вакуумом**.

Различают следующие степени вакуума: сверх-высокий ($\langle \lambda \rangle \gg l$), высокий ($\langle \lambda \rangle > l$), средний ($\langle \lambda \rangle \approx l$) и низкий вакуум. В трех первых степенях вакуума свойства разреженных газов отличаются от свойств неразреженных газов. Это видно из таблицы, где приведены некоторые характеристики различных степеней вакуума.

Характеристика	Вакуум			
	низкий	средний	высокий	Сверхвысокий
Давление в мм.рт.ст	760 – 1	1 – 10^{-3}	10^{-3} – 10^{-7}	10^{-8} и менее
Число молекул в единице объема (м^{-3})	10^{25} – 10^{22}	10^{22} – 10^{19}	10^{19} – 10^{13}	10^{13} и менее
Зависимость от давления коэффициентов χ и η вязкости и теплоемкости	Не зависит от давления	Зависимость p определяется параметром $\frac{\langle \lambda \rangle}{l}$	Прямпропорциональны давлению	Теплопроводность и вязкость практически отсутствуют

В состоянии высокого вакуума уменьшение плотности разреженного газа приводит к соответствующей убыли частиц без изменения $\langle \lambda \rangle$ (как Вы это понимаете?). Следовательно, уменьшается число носителей импульса или внутренней энергии в явлениях вязкости и теплопроводности. Коэффициенты переноса в этих явлениях прямо пропорциональны плотности газа. В сильно разреженных газах внутреннее трение по существу отсутствует. Вместо него возникает внешнее трение движущегося газа о стенки сосуда, связанное с тем, что молекулы изменяют свои импульсы только при взаимодействии со стенками сосуда. В этих условиях коэффициент трения в первом приближении пропорционален плотности газа и скорости его движения.

Удельный тепловой поток в сильно разреженных газах пропорционален разности температур и плотности газа.

Стационарное состояние разреженного газа, находящегося в двух сосудах, соединенных узкой трубкой, возможно при условии равенства встречных потоков частиц, перемещающихся из одного сосуда в другой: $n_1 \langle v_1 \rangle = n_2 \langle v_2 \rangle$, где n_1 и n_2 – число молекул в 1 м^3 в обоих сосудах; $\langle v_1 \rangle$ и $\langle v_2 \rangle$ – их средние арифметические скорости.

Если T_1 и T_2 – температуры газа в сосудах, то предыдущее условие стационарности можно переписать в виде уравнения, выражающего **эффект Кнудсена**:

$$\frac{p_1}{p_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}},$$

где p_1 и p_2 – давления разреженного газа в обоих сосудах.

Вопросы создания вакуума имеют большое значение в технике, так как например, во многих современных электронных приборах используются электронные пучки, формирование которых возможно лишь в условиях вакуума. Для получения различных степеней разрежения применяются вакуумные насосы, позволяющие получить предварительное разрежение (форвакуум) до $\approx 0,13$ Па, а также вакуумные насосы и лабораторные приспособления, позволяющие получить давление до $13,3$ мкПа – $1,33$ нПа (10^{-7} – 10^{-14} мм рт.ст.).

Лекция 22. ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ. ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ. РАБОТА И ТЕПЛОТА

1. Внутренняя энергия. Работа и теплота.
2. Теплоемкость идеального газа. Уравнение Майера.
3. Теплоемкости одноатомных и многоатомных газов.
4. Закон о равномерном распределении энергии по степеням свободы.
5. Применение первого начала термодинамики к изопроцессам идеальных газов.

1. Внутренняя энергия. Работа и теплота

Наряду с механической энергией любое тело (или система) обладает **внутренней энергией**.

Внутренняя энергия – энергия покоя. Она складывается из 1) теплового хаотического движения молекул, составляющих тело, 2) потенциальной энергии их взаимного расположения, 3) кинетической и 4) потенциальной энергии электронов в атомах, %) нуклонов в ядрах, и так далее.

В термодинамике важно знать не абсолютное значение внутренней энергии, а её изменение.

В термодинамических процессах изменяется только кинетическая энергия движущихся молекул (тепловой энергии недостаточно, чтобы изменить строение атома, а тем более ядра). Следовательно, фактически под внутренней энергией в термодинамике подразумевают энергию теплового хаотического движения молекул. Тогда внутренняя энергия U одного моля идеального газа равна

$$U = N_A W_k = \frac{3}{2} k N_A T = \frac{3}{2} RT \quad (22.1)$$

т.е.

$$U = \frac{3}{2} RT \quad (22.2)$$

Таким образом, внутренняя энергия зависит только от температуры, т.е.

!!! внутренняя энергия U является функцией состояния системы независимо от предыстории!!!

Изменение внутренней энергии U равно разности внутренней энергии в этих состояниях, независимо от пути, по которому шёл этот процесс.

Понятно, что в общем случае термодинамическая система может обладать как внутренней, так и механической энергией и разные системы могут обмениваться этими видами энергии. При этом обмен механической энергии характеризуется совершенной работой (A), а обмен внутренней энергии – количеством переданного тепла (Q).

Например. Зимой вы бросили в снег горячий камень,

за счёт запаса потенциальной энергии
(механическая) совершена работа по смятию
снега, а за счёт запаса внутренней энергии
снег был растоплен.

Если же камень был холодный, т.е. температура камня равна температуре среды, то будет совершена только работа, но не будет обмена внутренней энергией. Итак, работа и теплота не есть особые формы энергии. Нельзя говорить о запасе теплоты или работы. Это мера переданной другой системе механической или внутренней энергии.

Вот о запасе этих энергий можно говорить. Кроме того механическая энергия может переходить в тепловую энергию и обратно. Например, если стучать молотком по наковальне, то через некоторое время молоток и наковальня нагреются. Можно найти ещё массу примеров диссипации или превращения одной формы энергии в другую.

Опыт показывает, что во всех случаях превращение механической энергии в тепловую и обратно совершается всегда в строго эквивалентных количествах. В этом и состоит суть первого начала термодинамики, следующая из закона сохранения энергии.

Правило знаков: $\Delta Q > 0$, если тепло передаётся от окружающей среды данной системе, $\Delta U > 0$ и $\Delta A > 0$, если система производит работу над окружающими телами, при этом $U < 0$.

Учитывая правило знаков можно записать:

$$U = Q - A \quad (22.3)$$

изменение внутренней энергии тела равно разности сообщаемой телу теплоты и произведённой телом работы.

Или

$$Q = U + A \quad (22.4)$$

количество теплоты, сообщаемой телу идёт на увеличение внутренней энергии и на совершение телом работы.

Это есть первое начало термодинамики или закон сохранения энергии в термодинамике.

Первое начало термодинамики

Первое начало термодинамики есть закон сохранения энергии для макроскопических явлений, в которых одним из существенных параметров, определяющих состояние тел, является температура. Его открытие относится к 40-м гг. XIX в, когда было установлено, что теплота не вещество, а один из видов внутреннего движения тела.

Всякое тело является консервативной системой с большим числом атомов и молекул. Для такой системы механический закон сохранения энергии справедлив при условии, что к энергии макроскопического движения добавляется энергия атомно-молекулярного движения и взаимодействия. Это последнее движение и есть **теплота**.

При контакте термодинамической системы с окружающей средой происходит обмен энергией.

Возможны два различных способа передачи энергии от системы к внешним телам: с изменением внешних макроскопических параметров системы и без изменения этих параметров.

Первый способ передачи энергии, связанный с изменением внешних макроскопических параметров, называется **работой A** .

Второй способ – без изменения внешних параметров, но связанный с изменением нового термодинамического параметра (энтропии), называется **теплообменом**.

Затрачиваемая работа A может пойти на увеличение любого вида энергии, теплота Q непосредственно может пойти только на увеличение внутренней энергии системы.

!!! Работа A и количество теплоты Q отличны от нуля только при процессе, который совершает система!!!

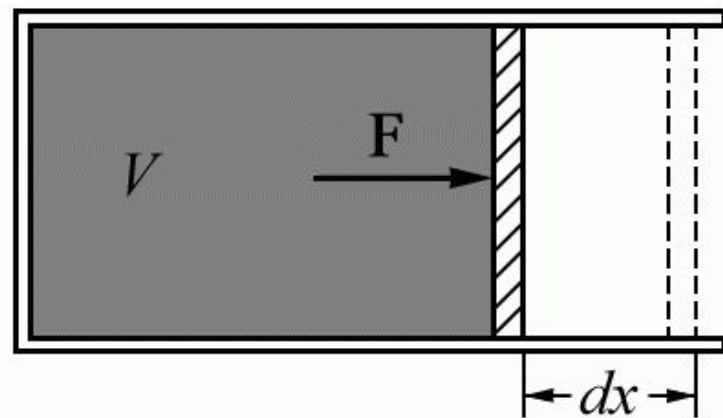
Состоянию системы не соответствует какое-либо значение A или Q , поэтому не говорят, например, о запасе работы в теле.

Принято считать работу A положительной, если она совершается системой над внешними телами, а количество теплоты Q считается положительным, если энергия передается системе.

Работа, совершаемая системой при бесконечно малом изменении объема системы dV , равна

$$\delta A = Fdx = (F/S)Sdx = pdV.$$

здесь p – давление газа в сосуде; S – площадь поршня; $dV = Sdx$ – изменение объема сосуда при перемещении поршня на dx .

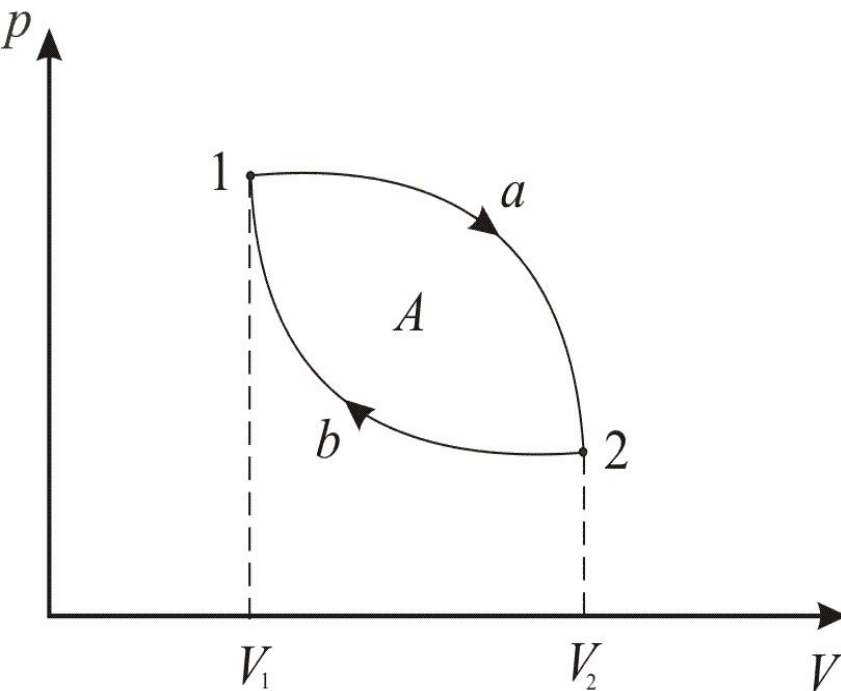


$$\delta Q = dU + \delta A \quad (22.5)$$

В этом выражении U – функция состояния системы; dU – полный дифференциал; δQ и δA таковыми не являются.

В каждом состоянии система обладает **определенным** и **только таким** значением внутренней энергии, поэтому **можно записать**

$$\int_1^2 dU = U_2 - U_1. \quad (22.6)$$



Важно отметить, что Q и A зависят от того, каким образом совершен переход из состояния 1 в состояние 2 (изохорически, адиабатически и т.д.). При этом **нельзя сказать, что система обладает определенным** для данного состояния значением теплоты и работы.

Величины δQ и δA бесконечно малы, но не являются полными дифференциалами, поскольку Q и A задаются не начальным и конечным состояниями системы

$$\int_1^2 \delta A \neq A_2 - A_1$$

а определяются процессом, совершаемым системой.

Энергия, связанная с внутренними движениями частиц системы и их взаимодействиями между собой, называется **внутренней**.

!!!К внутренней энергии не относится кинетическая энергия и потенциальная энергия системы, как целого**!!!**

Из формулы $\delta Q = dU + \delta A$ следует, что количество теплоты выражается в тех же единицах, что работа и энергия, т.е. в джоулях (Дж).

Особое значение в термодинамике имеют круговые или циклические процессы, при которых система пройдя ряд состояний, возвращается в исходное (рис. 22.1). Так как U – функция состояния, то

$$\oint dU = 0 \quad (22.7)$$

Это справедливо для любой функции состояния.

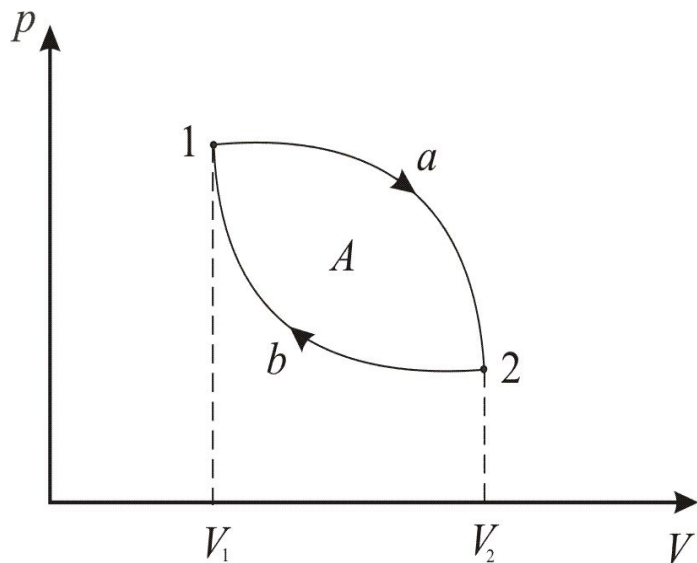


Рис. 22.1

Если $\Delta U = 0$, то согласно первому началу термодинамики $A = Q$, т.е. **!!!нельзя построить периодически действующий двигатель, который совершал бы работу большую, чем количество сообщенной ему извне энергии!!!** Иными словами, **!!!вечный двигатель первого рода невозможен!!!** Это одна из формулировок первого начала термодинамики.

Следует отметить, что первое начало термодинамики не указывает в каком направлении идут процессы изменения состояния (что является одним из его недостатков).



2. Теплоёмкость идеального газа. Уравнение Майера

Теплоёмкость тела характеризуется количеством теплоты, необходимой для нагревания этого тела на один градус

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad (22.8)$$

Размерность теплоемкости: $[C] = \text{Дж/К}$.

Однако, теплоёмкость – величина неопределённая, поэтому пользуются понятиями: удельная и молярная теплоёмкости.

Удельная теплоёмкость ($C_{\text{уд}}$) – есть количество теплоты, необходимое для нагревания единицы массы вещества на один градус $[C_{\text{уд}}] = \text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$.

Для газов удобно пользоваться **молярной теплоемкостью** C_μ – количество теплоты необходимое для нагревания 1 моля газа на 1 градус

$$C_\mu = C_{уд} \mu \quad (22.9)$$

$[C_\mu] = \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.

Напомню, что молярная масса – масса одного моля:

$$\mu = A m_{ед} N_A \quad (22.10)$$

где A – атомная масса; $m_{ед}$ – атомная единица массы; N_A – число Авогадро; μ (моль) – количество вещества, в котором содержится число молекул, равное числу атомов в 12 г изотопа углерода C^{12} .

Теплоёмкость термодинамической системы зависит от того, как изменяется состояние системы при нагревании.

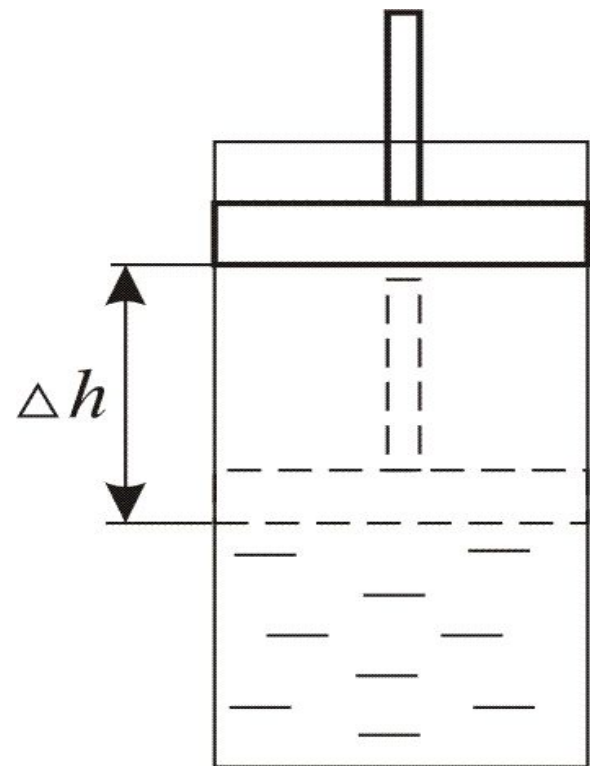


Рис.22.2

Если газ нагревать при постоянном объёме, то всё подводимое тепло идёт на нагревание газа, то есть изменение его внутренней энергии. Теплоёмкость обозначается C_V .

Если нагревать газ при постоянном давлении (C_p) в сосуде с поршнем, то поршень поднимется на некоторую высоту h , то есть газ совершит работу (рис. 22.2). Следовательно подводимое тепло затрачивается и на нагревание и на совершение работы. Отсюда ясно, что $C_p > C_V$.

Итак, подводимое тепло и теплоёмкость зависят от того, каким путём осуществляется передача тепла. Следовательно Q и C не являются функциями состояния.

Величины C_p и C_v оказываются связаны простыми соотношениями. Найдём их.

Пусть мы нагреваем один моль идеального газа при постоянном объёме, то первое начало термодинамики.

$$\delta Q = dU_\mu \quad (\delta A = 0) \quad (22.11)$$

т.е. δQ – бесконечно малое приращение количества теплоты равно приращению внутренней энергии dU .

Теплота при постоянном объёме:

$$C_v = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{dU_\mu}{dT}. \quad (22.12)$$

Модель: [Закон Дебая](#)

В общем случае

$$C_V = \left(\frac{\partial U_\mu}{\partial T} \right)_V \quad (22.13)$$

так как U может зависеть не только от температуры. Но в случае идеального газа справедлива формула (22.12). Из (22.12) следует, что $dU_\mu = C_V \cdot dT$.

$$U_\mu = \int_0^T C_V dT = C_V T \quad (22.21)$$

$$U_\mu = C_V \cdot T \quad (22.22)$$

Внутренняя энергия идеального газа является только функцией T (и не зависит от V , p и тому подобным), поэтому формула (22.22) справедлива для любого процесса.

Для произвольной массы идеального газа:

$$U = \frac{m}{\mu} C_V T \quad (22.16)$$

При изобарическом процессе кроме увеличения внутренней энергии происходит совершение работы газом:

$$\delta Q_p = dU_\mu + p dV_\mu \quad (22.17)$$

В этом выражении индекс p при δQ указывает на то, что тепло сообщается газу в условиях, когда p постоянно. Разделив (22.17) dT

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \frac{dU_\mu}{dT} + p \frac{dV_\mu}{dT} \quad (22.18)$$

из основного уравнения молекулярно-кинетической теории $pV_\mu = RT$, так как при изобарическом процессе $p = \text{const}$.

Подставим полученный результат в уравнение (22.18)

$$C_p = C_V + R \quad (22.19)$$

это уравнение Майера для одного моля газа. Из него следует физический смысл универсальной газовой постоянной R – численно равной работе, совершаемой одним молем газа при нагревании на один градус при изобарическом процессе.

Используя это соотношение Роберт Майер в 1842г. вычислил механический эквивалент теплоты:

1 кал = 4,19 Дж. Полезно знать формулу Майера для удельных теплоёмкостей:

$$\frac{C_P}{\mu} = \frac{C_V}{\mu} + \frac{R}{\mu} \quad (22.21)$$

ИЛИ

$$C_{P_{уд}} - C_{V_{уд}} = \frac{R}{\mu}. \quad (22.21)$$

