

Физические основы термодинамики. Первое начало термодинамики

1. Статистический и термодинамический методы исследования. Термодинамическая система.

Молекулярная физика и термодинамика — разделы физики, в которых изучаются зависимости свойств тел от их строения, взаимодействия между частицами, из которых состоят тела, и характера движения частиц.

Для исследования физических свойств макроскопических систем, применяют два метода: **статистический** (или молекулярно-кинетический) и **термодинамический**.

Статистический метод — это метод исследования систем из большого числа частиц, оперирующий статистическими закономерностями и средними (усредненными) значениями физических величин, характеризующих всю систему.

Этот метод лежит в основе молекулярной физики — раздела физики, изучающего строение и свойства вещества исходя из молекулярно-кинетических представлений.

Термодинамический метод — это метод исследования систем из большого числа частиц, оперирующий величинами, характеризующими систему в целом (например, давление, объем, температура) при различных превращениях энергии, происходящих в системе, не учитывая при этом внутреннего строения изучаемых тел и характера движения отдельных частиц.

Этот метод лежит в основе **термодинамики** — раздела физики, изучающего общие свойства макроскопических систем, находящихся в состоянии термодинамического равновесия, и процессы перехода между этими состояниями.

Термодинамика имеет дело с **термодинамической системой** — совокупностью макроскопических тел, которые взаимодействуют и обмениваются энергией как между собой, так и с другими телами (внешней средой).

Термодинамические системы, не обменивающиеся с внешней средой ни энергией, ни веществом, называются **замкнутыми**.

Основа термодинамического метода — определение состояния термодинамической системы.

Состояние системы задается **термодинамическими параметрами** (параметрами состояния) — совокупностью физических величин, характеризующих свойства термодинамической системы. Обычно в качестве параметров состояния выбирают **температуру, давление и объем** (T, P, V).

Параметры состояния системы могут изменяться. Любое изменение в термодинамической системе, связанное с изменением хотя бы одного из ее

термодинамических параметров, называется термодинамическим процессом. Если для данной системы внешние условия не изменяются и состояние системы с течением времени не меняется, то эта система находится в термодинамическом равновесии.

2. Экспериментальные газовые законы. Уравнение состояния идеального газа

Идеальный газ представляет собой физическую модель, согласно которой:

- 1) собственный объем молекул газа пренебрежимо мал по сравнению с объемом сосуда;
- 2) между молекулами газа отсутствуют силы взаимодействия;
- 3) столкновения молекул газа между собой и со стенками сосуда абсолютно упругие.

Поведение идеальных газов подчиняются экспериментально установленным законам Бойля-Мариотта, Гей-Люссака, Шарля, Авогадро, Дальтона.

Закон Бойля-Мариотта. Для данной массы газа при постоянной температуре T произведение давления p на объем V есть величина постоянная: $pV = const$.

Процесс, протекающий при постоянной температуре, называется **изотермическим**. Кривая, изображающая зависимость между p и V , характеризующая свойства вещества при постоянной температуре, называется **изотермой**.

Закон Шарля: Для данной массы газа при постоянном объеме V отношение давления p к температуре T есть величина постоянная: $\frac{p}{T} = const$.

Процесс, протекающий при постоянном объеме, называется **изохорным**. На диаграмме в координатах (p, T) он изображается прямой, называемой **изохорой**.

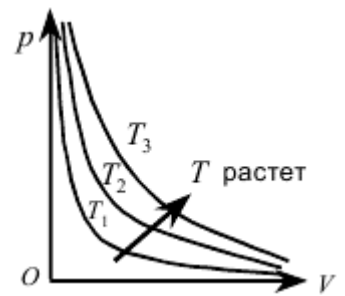
Закон Гей-Люссака: Для данной массы газа при постоянном давлении p отношение объема V к температуре T есть величина постоянная: $\frac{V}{T} = const$.

Процесс, протекающий при постоянном давлении, называется **изобарным**. На диаграмме в координатах (V, T) этот процесс изображается прямой, называемой **изобарой**.

Закон Авогадро: моли любых газов при одинаковой температуре и давлении занимают одинаковые объемы. При нормальных условиях ($T_0 = 273,15$ К, $p_0 = 101325$ Па) молярный объем равен $V_M = 22,41 \cdot 10^{-3} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}$

Закон Дальтона: давление смеси идеальных газов равно сумме парциальных давлений p_1, p_2, \dots, p_n входящих в нее газов:

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_n$$



Парциальное давление — давление, которое производил бы газ, входящий в состав газовой смеси, если бы он один занимал объем, равный объему смеси при той же температуре.

Уравнением состояния термодинамической системы называется уравнение, которое связывает давление p , объем V и температуру T термодинамической системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия: $f(p, V, T) = 0$.

Для некоторой постоянной массы газа $\frac{pV}{T} = \text{const}$ — уравнение Клапейрона.

Для одного моля идеального **уравнение состояния** имеет вид: $pV_M = RT$, где константа $R = 8,31$ Дж/(моль·К) — **универсальная газовая постоянная**.

Если масса газа m , то уравнение состояния идеального газа будет иметь вид $pV = \frac{m}{M}RT$. Уравнение в таком виде так же называют **уравнением Менделеева-Клапейрона**.

Если использовать постоянную Больцмана $k = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К то уравнение состояния примет вид

$$p = \frac{RT}{V_\mu} = \frac{kN_A T}{V_\mu} = nkT$$

где n — **концентрация молекул** — количество молекул в единице объема.

3. Внутренняя энергия термодинамической системы. Первое начало термодинамики.

Внутренняя энергия U — это энергия хаотического (теплового) движения микрочастиц системы (молекул, атомов, электронов, ядер и т.д.) и энергия взаимодействия этих частиц.

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.

Внутренняя энергия U произвольной массы m идеального газа будет равна:

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

где i — число степеней свободы — это число независимых переменных, полностью определяющих местоположение и ориентация молекулы в пространстве.

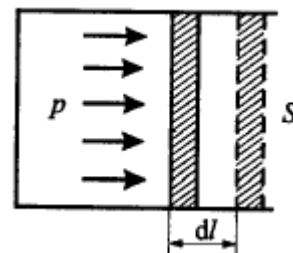
Изменить внутреннюю энергию системы можно двумя способами: совершая над системой работу (например, сжимая газ в цилиндре с помощью поршня) или сообщая системе теплоту (например, нагревая газ в герметичном сосуде).

Изменение внутренней энергии системы $\Delta U = U_2 - U_1$ равно разности между количеством теплоты Q , полученным системой, и работой A , совершенной системой против внешних сил $\Delta U = Q - A$ или $Q = \Delta U + A$.

Первое начало термодинамики: *теплота, сообщаемая системе, расходуется на изменение ее внутренней энергии и на совершение ею работы против внешних сил.*

В дифференциальной форме $-dQ = dU + dA$.

Если находящийся под поршнем в цилиндрическом сосуде, газ, расширяясь, передвигает поршень на расстояние dl , то производит над ним работу $dA = Fdl = pSdl = pdV$, где S — площадь поршня.



Полная работа A , совершаемая газом при изменении его объема от V_1 до V_2 $A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_2 - V_1) = p\Delta V$

Другая формулировка первого начала термодинамики связана с тем, что если система периодически возвращается в первоначальное состояние, и следовательно $\Delta U = 0$, то $A = Q$, т. е. **вечный двигатель первого рода** — периодически действующий двигатель, который совершал бы большую работу, чем сообщенная ему извне энергия, — невозможен.

4 Теплоемкость газа. Уравнение Майера.

Удельная теплоемкость вещества c — величина, равная количеству теплоты, необходимому для нагревания 1 кг вещества на 1 К. Единица удельной теплоемкости — Дж/(кг К). $c = \frac{dQ}{mdT}$

Молярная теплоемкость C_M — величина, равная количеству теплоты, необходимому для нагревания 1 моль вещества на 1 К. Единица молярной теплоемкости — Дж/(моль К). $C_M = \frac{dQ}{\nu dT}$

Различают теплоемкости (удельную и молярную) при постоянном объеме (c_V и C_V) и при постоянном давлении (c_p и C_p), если в процессе нагревания вещества его объем или давление поддерживаются постоянными.

Из первого начала термодинамики $dQ = dU + dA$. При $V = const$ работа внешних сил dA равна нулю и сообщаемая газу извне теплота идет только на увеличение его внутренней энергии.

$$C_V = \frac{dU_M}{dT}$$

C_V равна изменению внутренней энергии 1 моль газа при повышении его температуры на 1 К. Так как $dU_M = \frac{i}{2} R dT$, то $C_V = \frac{i}{2} R$.

$$\text{Если газ нагревается при } p = const, \text{ то } C_p = \frac{dQ}{\nu dT} = \frac{dU + pdV}{\nu dT} = \frac{dU_M}{dT} + \frac{pdV_M}{dT}.$$

Слагаемое $\frac{dU_M}{dT}$ не зависит от вида процесса и всегда равно C_V .

Дифференцируя уравнение Менделеева-Клапейрона по T при $p = const$ получим $C_p = C_V + R$ — **уравнение Майера**.

C_p всегда больше C_V на величину универсальной газовой постоянной. Это объясняется тем, что при нагревании газа при постоянном давлении требуется еще дополнительное количество теплоты на совершение работы

расширения газа, так как постоянство давления обеспечивается увеличением объема газа.

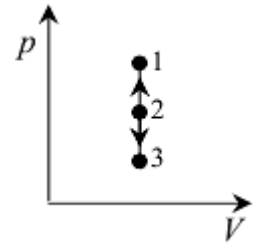
$$\text{Так как } C_V = \frac{i}{2}R \text{ то } C_p = \frac{i}{2}R + R = \frac{i+2}{2}R.$$

5. Применение первого начала термодинамики к изопроцессам.

Рассмотрим равновесные процессы, происходящие с термодинамическими системами, при которых один из основных параметров состояния сохраняется постоянным.

Изохорный процесс ($V = const$).

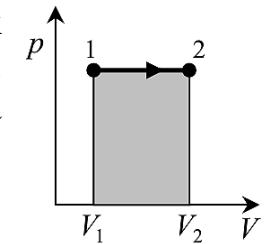
Диаграмма этого процесса — **изохора** — в координатах (p, V) изображается прямой, параллельной оси ординат (ось p). Процесс 2–1 — изохорный нагрев, процесс 2–3 — изохорное охлаждение.



При изохорном процессе газ не совершает работу над внешними телами ($dA = pdV = 0$) и вся теплота, сообщаемая газу, идет на увеличение его внутренней энергии ($dQ = dU$). Поскольку $dU_M = C_V dT$, то для произвольной массы газа: $dQ = \frac{m}{M} C_V dT$.

Изобарный процесс ($p = const$)

Диаграмма этого процесса — **изобара** — в координатах (p, V) изображается прямой параллельной оси абсцисс (ось V). При изобарном процессе работа газа при увеличении объема от V_1 до V_2 равна:



$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_2 - V_1)$$

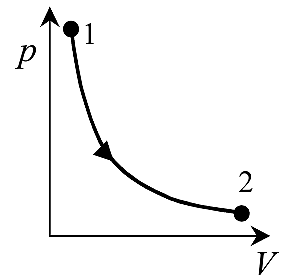
и определяется площадью заштрихованного прямоугольника.

Используя уравнение Менделеева-Клапейрона $pV = \frac{m}{M}RT$, получаем $V_2 - V_1 = \frac{m}{Mp}R(T_2 - T_1)$. Отсюда $A = \frac{m}{M}R(T_2 - T_1)$

Физический смысл универсальной газовой постоянной: R численно равна работе изобарного расширения 1 моля идеального газа при нагревании его на 1 К.

Изотермический процесс ($T = const$)

Диаграмма этого процесса — **изотерма** — в координатах (p, V) представляет собой гиперболу. Изотермический процесс описывается законом Бойля-Мариотта ($pV = const$).



Работа изотермического расширения газа:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{m}{\mu} RT \frac{dV}{V} = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

Так как при $T = const$ внутренняя энергия идеального газа не изменяется, то из первого начала термодинамики следует, что $dQ = dA$, то есть все количество теплоты, сообщаемое газу, расходуется на совершение им работы против внешних сил.

Поэтому, для того, чтобы при расширении газа температура не понижалась, к газу в течение изотермического процесса необходимо подводить количество теплоты, эквивалентное внешней работе расширения.

2. Адиабатический процесс. Уравнение Пуассона. Политропический процесс.

Адиабатическим называется процесс, при котором отсутствует теплообмен между системой и окружающей средой ($dQ = 0$).

К адиабатическим процессам можно отнести все быстротекущие процессы (теплообмен не успевает совершиться), например, распространение звука в среде, циклы расширения и сжатия в двигателях внутреннего сгорания, в холодильных установках и т. д.

Из первого начала термодинамики следует, что при адиабатическом процессе $dA = -dU$. Используя $dA = pdV$ и $dU = \frac{m}{M} C_V dT$, получим

$$pdV = -\frac{m}{M} C_V dT \quad (1)$$

С другой стороны, из $pV = \frac{m}{M} RT$ следует

$$pdV + Vdp = \frac{m}{M} R dT \quad (2)$$

Разделив (1) на (2) получим

$$\frac{pdV + Vdp}{pdV} = -\frac{R}{C_V} = -\frac{C_p - C_V}{C_V}$$

Или $\frac{dp}{p} = -\gamma \frac{dV}{V}$, где $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$ — коэффициент Пуассона.

Интегрирование этого уравнения дает

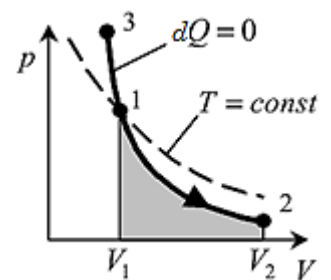
$\ln V^\gamma + \ln p = \ln const$, откуда следует **уравнение Пуассона** $pV^\gamma = const$ — **уравнение адиабатического процесса**.

Используя уравнение Менделеева-Клапейрона уравнение Пуассона можно переписать в виде $TV^{\gamma-1} = const$ или $T^\gamma p^{1-\gamma} = const$.

Диаграмма адиабатического процесса — **адиабата** — в координатах (p, V) изображается гиперболой. Адиабата ($pV^\gamma = const$) более крута, чем изотерма ($pV = const$). Это объясняется тем, что при адиабатическом сжатии 1–3 увеличение давления газа обусловлено не только уменьшением его объема, но и повышением температуры.

Работа газа при адиабатическом процессе

$$A = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right] = \frac{RT_1}{\gamma - 1} \frac{m}{\mu} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right]$$



Работа адиабатического расширения 1–2 (заштрихованная площадь) меньше, чем при изотермическом процессе. Это объясняется тем, что при адиабатическом расширении происходит охлаждение газа, тогда как при изотермическом расширении, температура поддерживается постоянной за счет притока извне эквивалентного количества теплоты.

Процесс, в котором теплоемкость остается постоянной ($C = const$) называется **политропическим**.

Рассмотренные выше изохорный, изотермический, изобарный и адиабатический процессы — это частные случаи политропного процесса.

Уравнение политропы $-pV^n = const$, где $n = \frac{C - C_p}{C - C_V}$ — **показатель политропы**.

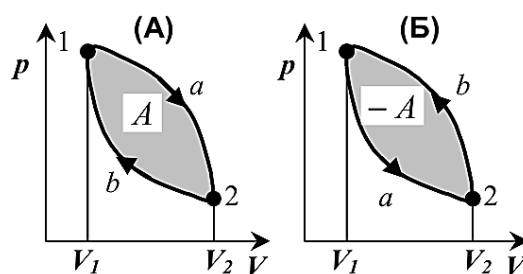
Значения теплоемкости и показателя политропы для разных процессов приведены в таблице.

Процесс	C	n
Адиабатический	$C = 0$	$n = \gamma$
Изотермический	$C = \infty$	$n = 1$
Изобарический	$C = C_p$	$n = 0$
Изохорный	$C = C_V$	$n = \pm\infty$

Теплоемкость при изотермическом процессе бесконечно велика, поскольку $dT = 0$, в то время как $dQ \neq 0$. Теплоемкость при адиабатическом процессе равна нулю, поскольку $dQ = 0$, в то время как $dT \neq 0$.

3. Круговой процесс. Цикл Карно и его к.п.д. для идеального газа. Второе начало термодинамики

Круговым процессом (или **циклом**) называется процесс, при котором система, пройдя через ряд состояний, возвращается в исходное состояние. На (p, V) -диаграмме цикл изображается замкнутой кривой, где участок 1–2 соответствует расширению, а 2–1 — сжатию газа.



Работа **расширения** A_1 (площадь фигуры 1a2V₂V₁1) положительна: $A_1 > 0$.

Работа **сжатия** A_2 (площадь фигуры 2b1V₁V₂2) отрицательна: $A_2 < 0$.

Работа за цикл A определяется площадью, охватываемой замкнутой кривой: $A = A_1 + A_2$.

Цикл называется **прямым**, если за цикл совершается положительная работа $A > 0$ (цикл протекает по часовой стрелке — рисунок (А)).

Цикл называется **обратным**, если за цикл совершается отрицательная работа $A < 0$ (цикл протекает против часовой стрелки — рисунок (Б)).

Термодинамический процесс называется **обратимым**, если он может происходить как в прямом, так и в обратном направлении. Причем, если такой процесс происходит сначала в прямом, а затем в обратном направлении

и система возвращается в исходное состояние, то в окружающей среде и в этой системе не происходит никаких изменений.

Всякий процесс, не удовлетворяющий этим условиям, является **необратимым**.

Реальные процессы необратимы, в них всегда происходит диссипация (потеря) энергии (из-за трения, теплопроводности и т.д.). Обратимые процессы — это физическая модель — это идеализация реальных процессов.

Прямой цикл используется в тепловых двигателях (совершают работу за счет полученной извне теплоты). Обратный цикл используется в холодильных машинах (за счет работы внешних сил теплота переносится к телу с более высокой температурой).

Тепловой двигатель — это периодически действующий двигатель, совершающий работу за счет полученной извне теплоты.

Рабочее тело — это тело, совершающее круговой процесс и обменивающееся энергией с другими телами.

Принцип работы теплового двигателя: от термостата с более высокой температурой T_1 , называемого нагревателем, за цикл отнимается количество теплоты Q_1 , а термостату с более низкой температурой T_2 , называемому холодильником, за цикл передается количество теплоты Q_2 , при этом совершается работа $A = Q_1 - Q_2$.

Коэффициент полезного действия (КПД) для теплового двигателя:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

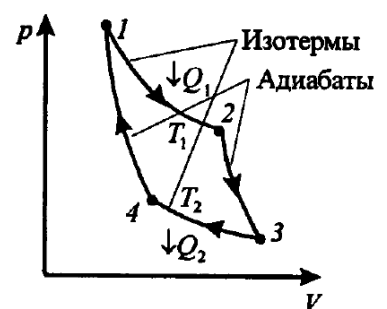
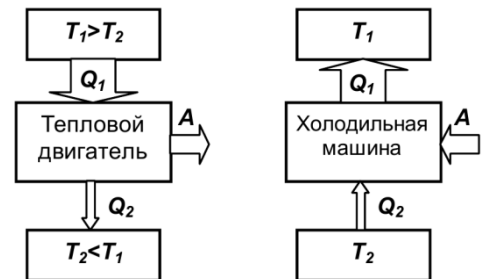
Процесс, обратный происходящему в тепловом двигателе, используется в **холодильной машине**: от термостата с более низкой температурой T_2 за цикл отнимается количество теплоты Q_2 и отдается термостату с более высокой температурой. При этом $Q = Q_1 - Q_2 = A$ или $Q_1 = Q_2 + A$.

Количество теплоты Q_1 , отданное системой термостату T_1 , больше количества теплоты Q_2 , полученного от термостата T_2 на величину работы, совершенной над системой.

Эффективность холодильной машины характеризует холодильный коэффициент η' — отношение отнятой от термостата с более низкой температурой количества теплоты Q_2 к работе A , которая затрачивается на приведение холодильной машины в действие:

$$\eta' = \frac{Q_2}{A} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$$

Наиболее экономичный обратимый круговой процесс, состоящий из двух изотерм и двух адиабат. Рассмотрим прямой цикл Карно, в котором в качестве рабочего тела используется идеальный газ, заключенный в сосуд с подвижным поршнем.



Последовательные термодинамические процессы в цикле Карно 1-изотерма-2-адиабата-3-изотерма-4-адиабата-1:

Изотермическое расширение 1—2 $T = const; V_2 > V_1$	$A_{12} = \frac{m}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = Q_1$
Адиабатическое расширение 2—3 $dQ = 0; T_2 < T_1$	$A_{23} = -\frac{m}{\mu} C_V (T_2 - T_1)$
Изотермическое сжатие 3—4 $T = const; V_4 < V_3$	$A_{34} = \frac{m}{\mu} RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} = -Q_2$
Адиабатическое сжатие $dQ = 0; T_1 > T_2$	$A_{41} = -\frac{m}{\mu} C_V (T_1 - T_2) = -A_{23}$

Работа, совершаемая в результате кругового процесса,

$$A = A_{12} + A_{23} + A_{34} + A_{41} = Q_1 + A_{23} - Q_2 + A_{23} = Q_1 - Q_2$$

Для адиабат 2–3 и 4–1 уравнения Пуассона $T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}$, $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}$, откуда $V_1/V_2 = V_3/V_4$. Используя это, КПД цикла Карно:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{\frac{m}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - \frac{m}{\mu} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{\frac{m}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

4. Энтропия. Второе и третье начала термодинамики.

Количество тепла dQ , которое должно быть доставлено систем или отнято у неё при переходе от одного состояния в другое, не определяется однозначно начальным и конечным состояниями, но существенно зависит от способа осуществления этого перехода (dQ не является функцией состояния системы).

Однако, приведенное количество теплоты — отношение теплоты dQ к температуре T системы при бесконечно малых изменениях состояния системы — есть функция состояния системы. В любом обратимом круговом процессе $\oint \frac{dQ}{T} = 0$.

Следовательно, подынтегральное выражение есть полный дифференциал некоторой функции, которая определяется только начальным и конечным состояниями системы и не зависит от пути, каким система пришла в это состояние.

Энтропией S называется функция состояния системы, дифференциалом которой является dQ/T : $dS = \frac{dQ}{dT}$.

Первое начало термодинамики $\delta Q = dU + \delta A$ можно записать в виде $TdS = dU + dA$, откуда $\delta A = TdS - dU = d(TS) - SdT - dU = -d(U - TS) - SdT = -dF - SdT$

Функция $F = U - TS$ является функцией состояния системы и называется **энергией Гельмгольца** или **свободной энергией**.

В замкнутой системе для обратимых процессов $\Delta S = 0$; для необратимых циклов $\Delta S > 0$.

Неравенство Клаузиуса: энтропия замкнутой системы может либо возрастать (в случае необратимых процессов) либо оставаться постоянной (в случае обратимых процессов):

$$\Delta S \geq 0$$

Поскольку dS и dQ имеют один и тот же знак, то по характеру изменения энтропии можно судить о направлении процесса теплообмена. При нагревании тела $dQ > 0$ и его энтропия возрастает $dS > 0$, при охлаждении $dQ < 0$ и энтропия тела убывает $dS < 0$.

Термодинамическая вероятность W состояния тела или системы — это число способов, которыми может быть реализовано данное конкретное термодинамическое состояние (макросостояние). Иначе говоря, это число всевозможных микрораспределений частиц по координатам и скоростям (микросостояний), которыми может быть осуществлено данное макросостояние.

Формула Больцмана: $S = k \ln W$, где k — постоянная Больцмана.

Энтропия системы определяется логарифмом числа микросостояний, с помощью которых может быть реализовано данное макросостояние. Энтропия является мерой неупорядоченности системы, — чем больше число микросостояний, реализующих данное макросостояние, тем больше энтропия.

Второе начало термодинамики: *Любой необратимый процесс в замкнутой системе происходит так, что энтропия системы при этом возрастает (закон возрастания энтропии).*

Первое начало термодинамики выражает закон сохранения и превращения энергии применительно к термодинамическим процессам.

Второе начало термодинамики определяет направление протекания термодинамических процессов, указывая, какие процессы в природе возможны, а какие — нет.

Существуют ещё две формулировки второго начала термодинамики, эквивалентных закону возрастания энтропии:

1) **по Кельвину:** невозможен круговой процесс, единственным результатом которого является превращение теплоты, полученной от нагревателя, в эквивалентную ей работу;

2) **по Клаузиусу:** невозможен круговой процесс, единственным результатом которого является передача теплоты от менее нагретого тела к телу более нагретому.

Третье начало термодинамики — теорема Нернста–Планка — постулирует поведение термодинамических систем при нуле Кельвина (абсолютном нуле): энтропия всех тел в состоянии равновесия стремится к нулю по мере приближения температуры к нулю Кельвина.

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

«Основы молекулярно-кинетической теории идеального газа»

1. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории.

Пусть в сосуде объемом V находится идеальный газ массой m , состоящий из N молекул массой m_0 , движущихся с одинаковыми скоростями v . Концентрация молекул в газе по определению $n = N/V$.

Если при соударениях со стенками за время Δt элементарной площадке ΔS стенки сосуда передается импульс ΔP , то **давление** газа, оказываемое им на стенку сосуда $p = \frac{\Delta P}{\Delta S \Delta t}$.

При каждом соударении молекула, движущаяся перпендикулярно стенке, передает ей импульс $2m_0v$. В среднем по направлению к стенке движется $1/6$ часть всех молекул. (Если рассмотреть три взаимно перпендикулярные оси, то в среднем только $1/3$ молекул движется вдоль одной из осей и только половина из них вдоль данного направления.) Поэтому, за время Δt площадки ΔS достигнут $\frac{1}{6}n\Delta S v \Delta t$ молекул и передадут ей импульс $\Delta P = \frac{1}{3}nm_0v^2\Delta S\Delta t$

Давление, оказываемое газом на стенку сосуда: $p = \frac{1}{3}nm_0v^2$.

Если газ в объеме V содержит N молекул, движущихся со скоростями $v_1, v_2, v_3, \dots, v_N$, то целесообразно рассматривать среднюю квадратичную скорость, которая определяется как

$$\langle v_{кв} \rangle^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2 = \frac{1}{N} \int_0^{v_{\max}} v^2 dN_v$$

Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеальных газов:

$$p = \frac{1}{3}nm_0\langle v_{кв} \rangle^2$$

Используя соотношения $n = \frac{N}{V}$ и $m = Nm_0$ уравнение можно переписать в виде:

$$pV = \frac{1}{3}Nm_0\langle v_{кв} \rangle^2$$

$$pV = \frac{1}{3}N2\frac{m_0\langle v_{кв} \rangle^2}{2} = \frac{2}{3}E$$

$$pV = \frac{1}{3}m\langle v_{кв} \rangle^2$$

$$pV_M = \frac{1}{3}M\langle v_{кв} \rangle^2$$

Применив к последнему соотношению уравнение Менделеева-Клапейрона получим $RT = \frac{1}{3}M\langle v_{\text{кв}} \rangle^2$. Откуда $\langle v_{\text{кв}} \rangle = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}}$ - **средняя квадратичная скорость молекул идеального газа**

Средняя кинетическая энергия поступательного движения одной молекулы идеального газа

$$\langle \varepsilon_0 \rangle = \frac{E}{N} = \frac{m_0 \langle v_{\text{кв}} \rangle^2}{2} = \frac{3}{2}kT$$

Отсюда следует, что $\varepsilon_0 = 0$ при $T = 0$ К — прекращается движение молекул газа.

Молекулярно-кинетическое толкование температуры: термодинамическая температура — есть мера средней кинетической энергии поступательного движения молекул газа.

2. Закон распределения молекул газа по скоростям. Распределение Больцмана

В газе, находящемся в состоянии равновесия при данной температуре, устанавливается некоторое стационарное, не меняющееся со временем распределение молекул по скоростям. Это распределение описывается функцией $f(v)$, называемой **функцией распределения молекул по скоростям**, которая определяет относительное число молекул, скорости которых лежат в интервале от v до $v + dv$, т.е

$$\frac{dN(v)}{N} = f(v)dv$$

Закон Максвелла:

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2kT} \right)$$

Эта функция удовлетворяет условию нормировки: $\int_0^{\infty} f(v)dv = 1$

Скорость, при которой функция распределения молекул идеального газа по скоростям максимальна, называется **наиболее вероятной скоростью** v_B .

Приравняв $\frac{df(v)}{dv}$ к нулю получим $v_B = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$. С повышением температуры v_B растет.

Средняя скорость молекулы газа (средняя арифметическая скорость):

$$\langle v \rangle = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} v dN(v) = \int_0^{\infty} v f(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

В однородном поле тяготения Земли тепловое движение молекул приводит к некоторому стационарному состоянию газа, при котором давление газа с высотой убывает. Давление на высоте h газа с молярной массой M относительно уровня моря, где давление p_0 считается нормальным, равно

$$p = p_0 e^{-\frac{Mgh}{RT}} - \text{барометрическая формула}$$

Применяя соотношения $p = nkT$, $M = m_0 N_A$, $R = kN_A$ к барометрической формуле получим $n = n_0 e^{-\frac{m_0 gh}{kT}}$. Так как $m_0 gh = W$ – потенциальная энергия молекулы в поле тяготения, следовательно $n = n_0 e^{-\frac{W}{kT}}$.

Такое распределение называют **распределением Больцмана** (распределение частиц по значениям потенциальной энергии) для внешнего потенциального поля.

Из него следует, что при постоянной температуре плотность газа больше там, где меньше потенциальная энергия его молекул. Если частицы имеют одинаковую массу и находятся в состоянии хаотического теплового движения, то распределение Больцмана справедливо в любом внешнем потенциальном поле, а не только в поле сил тяжести.

Явления переноса (диффузия, теплопроводность, внутреннее трение)

Явлениями переноса называются необратимые процессы в термодинамически неравновесных системах, в которых происходит пространственный перенос **энергии** (теплопроводность), **массы** (диффузия), **импульса** (внутреннее трение).

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 — выравнивание температур.

Перенос энергии (в форме теплоты) описывается **законом Фурье**:

$$q = -\kappa \frac{dT}{dz} S,$$

где q – тепловой поток через поверхность S , перпендикулярную оси z , $\frac{dT}{dz}$ – градиент температуры, κ – коэффициент пропорциональности, зависящий от свойств среды и называемый **теплопроводностью**. Знак “минус” в уравнении отражает тот факт, что теплота течет в направлении убывания температуры.

Для газов $\kappa = \frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda \rho c_V$

Единицей измерения теплопроводности κ в СИ является $\frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}$.

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 частицами (перенос масс) между этими телами, возникает и продолжается, пока существует градиент плотности.

Перенос массы (диффузия) для химически однородного газа подчиняется **закону Фика**:

$$M = -D \frac{d\rho}{dz} S,$$

где D – коэффициент пропорциональности, называемый **коэффициентом диффузии**, $\frac{d\rho}{dz}$ – градиент плотности.

Единицей измерения коэффициента диффузии D в СИ является $\frac{\text{м}^2}{\text{с}}$

Для газов $D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda$

Внутреннее трение. Вследствие хаотического теплового движения молекул происходит обмен молекулами между слоями газа движущимися с различными скоростями, в результате чего импульс слоя, движущегося быстрее, уменьшается, а движущегося медленнее — увеличивается (происходит перенос импульса от одного слоя к другому). Это приводит к торможению слоя, движущегося быстрее, и ускорению слоя, движущегося медленнее. Внутреннее трение описывается **законом Ньютона**:

$$F = \eta \left| \frac{du}{dz} \right| S,$$

где η – коэффициент пропорциональности, называемый **вязкостью**, $\frac{du}{dz}$ – градиент скорости, показывающий как быстро изменяется скорость течения жидкости или газа в направлении перпендикулярном z .

Единицей измерения вязкости η в СИ является Па·с.

Для газов $\eta = \frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda \rho$.

Коэффициенты переноса связаны соотношениями:

$$\eta \approx D\rho, \kappa \approx \eta c_V \approx D\rho c_V.$$

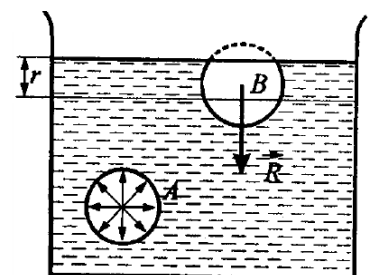
Знак приближенного равенства поставлен в связи с тем, что числовые коэффициенты в перечисленных формулах, равные $1/3$, являются приближенными.

44. Внутренне давление в жидкости. Явление смачивания.

Жидкость является агрегатным состоянием вещества, промежуточным между газообразным и твердым. В газах нет закономерности во взаимном расположении молекул (хаотическое расположение). В твердых телах наблюдается **дальний порядок** — молекулы образуют кристаллическую решетку. В жидкостях дальний порядок отсутствует, а имеет место **ближний порядок** в расположении молекул — их упорядоченное расположение повторяется на расстояниях, сравнимых с межатомными. Тепловое движение молекулы в жидкости это ее колебание около определенного положения равновесия в течение некоторого времени, после чего молекула скачком переходит в новое положение, отстоящее от исходного на расстояние порядка межатомного.

Радиус r молекулярного действия — расстояние (порядка 10^{-9} м), при котором можно пренебречь силами притяжения между молекулами жидкости. Сфера радиусом r называется **сферой молекулярного действия**.

Силы, действующие на молекулу А внутри объема жидкости со стороны окружающих молекул, в среднем скомпенсированы. Для молекулы В,



расположенной на поверхности, равнодействующая сил \vec{R} направлена внутрь жидкости. Результирующие силы всех молекул поверхностного слоя оказывают на жидкость **молекулярное (внутреннее) давление**.

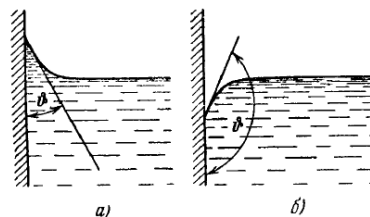
Молекулы поверхностного слоя жидкости обладают большей потенциальной энергией, чем молекулы внутри жидкости. Эта дополнительная энергия, называемая поверхностной энергией, пропорциональна площади поверхности: $\Delta E = \sigma \Delta S$, где σ — поверхностное натяжение.

Единица поверхностного натяжения — ньютон на метр (Н/м) или джоуль на квадратный метр (Дж/м²).

Смачиванием называется явление искривления свободной поверхности жидкости при соприкосновении жидкости с поверхностью твердого тела. Поверхность жидкости, искривленная на границе с твердым телом, называется мениском.

Линия, по которой мениск пересекается с твердым телом, называется **периметром смачивания**.

Явление смачивания характеризуется краевым углом θ между поверхностью твердого тела и мениском в точках их пересечения (в точках периметра смачивания). Жидкость называется смачивающей твердое тело, если краевой угол острый: $0 \leq \theta < \pi/2$ (рис.а) и несмачивающей, если $\pi/2 < \theta < \pi$ (рис.б).



Если $\theta = 0$, смачивание считается идеальным (полным). Случай $\theta = \pi$ — это идеальное (полное) несмачивание.

Если силы притяжения между молекулами твердого тела и жидкости больше, чем силы притяжения молекул жидкости друг к другу, то жидкость будет **смачивающей**. Если молекулярное притяжение в жидкости превышает силы притяжения молекул жидкости к молекулам твердого тела, то жидкость **не смачивает** твердое тело.

. Давление под искривленной поверхностью жидкости. Формула Жюрена

Сферическая **выпуклая** поверхность производит на жидкость дополнительное давление, вызванное силами внутреннего натяжения, направленными внутрь жидкости, $\Delta p = \frac{2\sigma}{R}$, где R — радиус кривизны поверхности сферы.

Если поверхность жидкости **вогнутая**, то результирующая сила поверхностного натяжения направлена из жидкости и давление внутри жидкости $\Delta p = -\frac{2\sigma}{R}$.

Избыточное давление внутри мыльного пузыря радиуса R вызывается действием обоих поверхностных слоев тонкой сферической мыльной пленки:

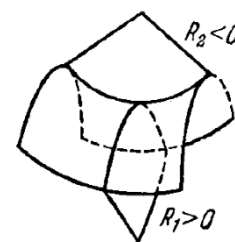
$$\Delta p = \frac{4\sigma}{R}.$$

В общем случае избыточное давление для произвольной поверхности жидкости описывается **формулой Лапласа**:

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

где R_1 и R_2 — радиусы кривизны двух любых взаимно перпендикулярных сечений поверхности жидкости в данной точке.

Радиус кривизны положителен, если центр кривизны соответствующего сечения находится **внутри** жидкости, и отрицателен, если центр кривизны находится **вне** жидкости.



Капиллярами называются узкие цилиндрические трубки с диаметром менее миллиметра.

Капиллярностью называется явление изменения уровня жидкости в капиллярах.

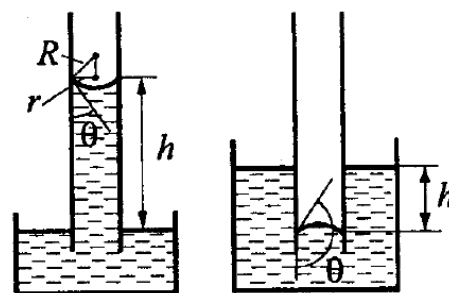
Жидкость в капилляре поднимается или опускается на такую высоту h , при которой давление столба жидкости (гидростатическое давление) ρgh уравновешивается избыточным давлением Δp :

$$\frac{2\sigma}{R} = \rho gh$$

Высота поднятия (глубина опускания) жидкости в капилляре определяется по **формуле Жюрена**:

$$h = \frac{2\sigma}{\rho g R} = \frac{2\sigma}{\rho g r} \cos\theta,$$

где ρ — плотность жидкости, r — радиус капилляра, R — радиус кривизны мениска, g — ускорение свободного падения.



Высота поднятия (опускания) жидкости в капилляре обратно пропорциональна его радиусу

Уравнение Ван-дер-Ваальса.

При рассмотрении реальных газов необходимо учитывать собственный объем молекул и силы межмолекулярного взаимодействия.

Силы межмолекулярного взаимодействия — короткодействующие — они проявляются на расстояниях менее 10^{-9} м. Сила взаимодействия молекул — это равнодействующая сил притяжения F_{Π} (они преобладают на больших расстояниях) и сил отталкивания F_0 (они доминируют на малых расстояниях).

На расстоянии $r = r_0$ эти силы уравновешивают друг друга и $F = 0$. Таким образом, расстояние r_0 — это **равновесное расстояние** между молекулами, на котором бы они находились в отсутствие теплового движения.

Потенциальная энергия взаимодействия молекул U минимальна в состоянии устойчивого равновесия при $r = r_0$.

Соотношение между U_{\min} и kT является критерием различных агрегатных состояний. U_{\min} определяет работу, которую нужно совершить против сил притяжения, чтобы разъединить молекулы, находящиеся в равновесии ($r = r_0$). kT определяет удвоенную среднюю энергию, приходящуюся на одну степень свободы теплового движения молекул.

При $U_{\min} \ll kT$ **вещество находится в газообразном состоянии**, т.к. тепловое движение молекул препятствует соединению (конденсации) молекул.

При $U_{\min} \gg kT$ **вещество находится в твердом состоянии**, т.к. тепловой энергии недостаточно, чтобы "оторвать" молекулы друг от друга.

При $U_{\min} \approx kT$ **вещество находится в жидком состоянии**, т.к. в результате теплового движения молекулы перемещаются в пространстве, обмениваясь местами, но не расходясь на расстояния, превышающие r_0 .

Внесем в уравнение состояния идеального газа $pV_M = RT$ поправки, учитывающие собственный объем молекул и силы межмолекулярного взаимодействия.

Фактический объем реального газа будет $V_M - b$, где b — объем, занимаемый самими молекулами. Две молекулы радиуса r не могут сблизиться на расстояние меньше $2r$, следовательно, для центров двух молекул недоступен сферический объем радиуса $2r$. Этот объем b в восемь раз больше объема одной молекулы и в расчете на одну молекулу равен учетверенному объему молекулы.

Учет сил межмолекулярного притяжения осуществляется введением дополнительного давления p' на газ, называемого **внутренним давлением**:

$$p' = \frac{a}{V_M^2}, \text{ где } a \text{ — постоянная Ван-дер-Ваальса.}$$

Уравнение Ван-дер-Ваальса для моля газа — уравнение состояния реальных газов:

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

Для произвольной массы газа:

$$\left(p + \frac{v^2 a}{V^2}\right) \cdot (V - vb) = vRT$$

$$\text{где } v = \frac{m}{M}, V = vV_M$$

Агрегатное состояние вещества. Фазовые переходы первого и второго рода

И в жидкостях и в твердых телах всегда есть некоторое число молекул, энергия которых достаточна для преодоления притяжения к другим молекулам, и которые способны покинуть поверхность жидкости или твердого тела. Такой процесс для жидкости называется **испарением** (или **парообразованием**), для твердых тел — **сублимацией** (или **возгонкой**).

Конденсацией называется переход вещества вследствие его охлаждения или сжатия из газообразного состояния в жидкое.

Если число молекул, покидающих жидкость за единицу времени через единичную поверхность, равно числу молекул, переходящих из пара в жидкость, то наступает **динамическое равновесие** между процессами испарения и конденсации. Пар, находящийся в равновесии со своей жидкостью, называется **насыщенным**.

Плавлением называется переход вещества из кристаллического (твердого) состояния в жидкое. Плавление происходит при определенной, возрастающей с увеличением внешнего давления, температуре плавления $T_{пл}$.

В процессе плавления теплота Q , сообщаемая веществу, идет на совершение работы по разрушению кристаллической решетки, и поэтому $T_{пл} = \text{const}$ до расплавления всего кристалла.

Количество теплоты, необходимое для расплавления 1 кг вещества, называется **удельной теплотой плавления**.

Если жидкость охлаждать, то процесс пойдет в обратном направлении: сначала температура жидкости понижается, затем при постоянной температуре, равной $T_{пл}$, начинается **кристаллизация**.

Для кристаллизации вещества необходимо наличие **центров кристаллизации** — кристаллических зародышей, которыми могут быть как кристаллики образующегося вещества, так и любые инородные включения.

Если в чистой жидкости нет центров кристаллизации, то она может быть охлаждена до температуры, меньшей температуры кристаллизации, образуя при этом **переохлажденную жидкость**.

Аморфные тела являются переохлажденными жидкостями.

Фазой называется термодинамически равновесное состояние вещества, отличающееся по физическим свойствам от других возможных равновесных состояний того же вещества.

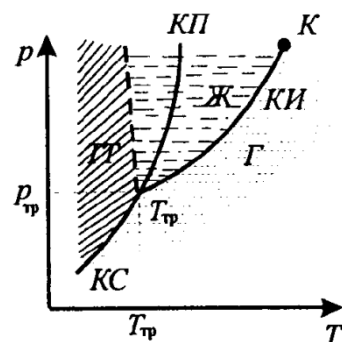
Переход вещества из одной фазы в другую — фазовый переход — всегда связан с качественными изменениями свойств веществ.

Фазовый переход первого рода — это переход, сопровождающийся поглощением или выделением теплоты (например, плавление, кристаллизация). Он характеризуется постоянством температуры, изменениями энтропии и объема.

Фазовый переход второго рода — переход не связанный с поглощением или выделением теплоты и изменением объема. Он характеризуется постоянством объема и энтропии, но скачкообразным изменением теплоемкости.

Фазовые переходы второго рода связаны с изменением симметрии: выше точки перехода система обладает более высокой симметрией, чем ниже точки перехода.

Примеры фазовых переходов второго рода: переход ферромагнитных веществ при определенных давлениях и температуре в парамагнитное состояние; переход металлов и сплавов при низких температурах в сверхпроводящее состояние; превращение обыкновенного жидкого гелия в сверхтекучий.



Для наглядного изображения фазовых превращений используется **диаграмма состояния**, на которой в координатах (p, T) задается зависимость между температурой фазового перехода и давлением в виде кривых испарения (КИ), плавления (КП) и сублимации (КС), разделяющих поле диаграммы на три области, соответствующие условиям существования твердой (ТТ), жидкой (Ж) и газообразной (Г) фаз. Кривые на диаграмме называются **кривыми фазового равновесия**, каждая точка на них соответствует условиям равновесия двух сосуществующих фаз.

Тройной точкой называется точка, в которой пересекаются кривые фазового равновесия и которая, следовательно, определяет условия (температуру $T_{тр}$ и давление $p_{тр}$) одновременного равновесного сосуществования трех фаз вещества.

Тройная точка воды соответствует температуре 273,16 К (или 0,01°С по шкале Цельсия) и является **основной реперной точкой** для построения термодинамической температурной шкалы.

Изотермы реального газа. Критическая изотерма

Изотерма реального газа представляет собой зависимость молярного объема газа от давления при постоянной температуре.

При высоких температурах ($T > T_k$) изотерма реального газа отличается от изотермы идеального газа только некоторым искажением формы.

При некоторой температуре T_k — **критической температуре** — на изотерме появляется точка перегиба К — **критическая точка**. Соответствующие этой точке объем V_k и давление p_k называются критическими.

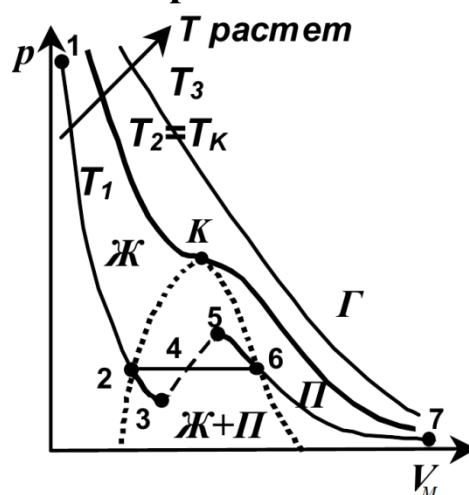
Изотерма при T_k называется **критической изотермой**. При $T < T_k$ уравнению Ван-дер-Ваальса соответствует кривая 1-2-3-4-5-6-7. Однако, на участке 5-3 сжатие вещества сопровождается уменьшением давления, следовательно в этой области вещество распадается на две фазы — **жидкость** и **пар**.

Истинные докритические изотермы реального газа имеют вид 1-2-6-7 и являются кривыми непрерывного перехода вещества из газообразного состояния (Г) (участок 6-7) в жидкое (Ж) (участок 2-1).

Участок 6-2 соответствует равновесному сосуществованию жидкости и газа. Вещество в газообразном состоянии при температуре ниже критической называется **паром** (П), а пар, находящийся в равновесии со своей жидкостью, называется **насыщенным** (Ж + П).

Пар при изотермическом сжатии претерпевает процесс сжижения. Газ при температурах $T > T_k$ не может быть превращен в жидкость ни при каком давлении (Г).

При некоторых условиях могут быть реализованы метастабильные состояния 5-6 и 2-3.



Участок 2–3 изображает **перегретую жидкость**, 5–6 — **пересыщенный пар**.

3. Агрегатное состояние вещества.

Фазовые переходы первого и второго рода

И в жидкостях и в твердых телах всегда есть некоторое число молекул, энергия которых достаточна для преодоления притяжения к другим молекулам, и которые способны покинуть поверхность жидкости или твердого тела. Такой процесс для жидкости называется **испарением** (или **парообразованием**), для твердых тел — **сублимацией** (или **возгонкой**).

Конденсацией называется переход вещества вследствие его охлаждения или сжатия из газообразного состояния в жидкое.

Если число молекул, покидающих жидкость за единицу времени через единичную поверхность, равно числу молекул, переходящих из пара в жидкость, то наступает **динамическое равновесие** между процессами испарения и конденсации. Пар, находящийся в равновесии со своей жидкостью, называется **насыщенным**.

Плавлением называется переход вещества из кристаллического (твердого) состояния в жидкое. Плавление происходит при определенной, возрастающей с увеличением внешнего давления, температуре плавления $T_{пл}$.

В процессе плавления теплота Q , сообщаемая веществу, идет на совершение работы по разрушению кристаллической решетки, и поэтому $T_{пл} = \text{const}$ до расплавления всего кристалла.

Количество теплоты, необходимое для расплавления 1 кг вещества, называется **удельной теплотой плавления**.

Если жидкость охлаждать, то процесс пойдет в обратном направлении: сначала температура жидкости понижается, затем при постоянной температуре, равной $T_{пл}$, начинается **кристаллизация**.

Для кристаллизации вещества необходимо наличие **центров кристаллизации** — кристаллических зародышей, которыми могут быть как кристаллики образующегося вещества, так и любые инородные включения.

Если в чистой жидкости нет центров кристаллизации, то она может быть охлаждена до температуры, меньшей температуры кристаллизации, образуя при этом **переохлажденную жидкость**.

Аморфные тела являются переохлажденными жидкостями.

Фазой называется термодинамически равновесное состояние вещества, отличающееся по физическим свойствам от других возможных равновесных состояний того же вещества.

Переход вещества из одной фазы в другую — **фазовый переход** — всегда связан с качественными изменениями свойств веществ.

Фазовый переход первого рода — это переход, сопровождающийся поглощением или выделением теплоты (например, плавление, кристаллизация). Он характеризуется постоянством температуры, изменениями энтропии и объема.

Фазовый переход второго рода — переход не связанный с поглощением или выделением теплоты и изменением объема. Он характеризуется

постоянством объема и энтропии, но скачкообразным изменением теплоемкости.

Фазовые переходы второго рода связаны с изменением симметрии: выше точки перехода система обладает более высокой симметрией, чем ниже точки перехода.

Примеры фазовых переходов второго рода: переход ферромагнитных веществ при определенных давлениях и температуре в парамагнитное состояние; переход металлов и сплавов при низких температурах в сверхпроводящее состояние; превращение обыкновенного жидкого гелия в сверхтекучий.

Для наглядного изображения фазовых превращений используется **диаграмма состояния**, на которой в координатах (p, T) задается зависимость между температурой фазового перехода и давлением в виде кривых испарения (КИ), плавления (КП) и сублимации (КС), разделяющих поле диаграммы на три области, соответствующие условиям существования твердой (ТТ), жидкой (Ж) и газообразной (Г) фаз (рис. 13.2). Кривые на диаграмме называются **кривыми фазового равновесия**, каждая точка на них соответствует условиям равновесия двух сосуществующих фаз.

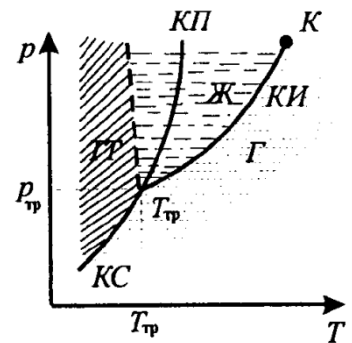


Рис. 13.2

Тройной точкой называется точка, в которой пересекаются кривые фазового равновесия и которая, следовательно, определяет условия (температуру $T_{тр}$ и давление $p_{тр}$) одновременного равновесного сосуществования трех фаз вещества.

Тройная точка воды соответствует температуре 273,16 К (или 0,01°C по шкале Цельсия) и является **основной реперной точкой** для построения термодинамической температурной шкалы.