

Элементы термодинамики

Лекция № 8

Основные понятия термодинамики

1. Статистический и термодинамический методы.
2. Основные понятия и определения молекулярной физики и термодинамики.
3. Модель идеального газа.
4. Давление. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории.
5. Температура и средняя кинетическая энергия теплового движения молекул.
6. Термометры. Единицы измерения температуры.
7. Уравнение Менделеева – Клайперона. Закон Авогадро.
8. Изопроцессы.

Статистический и термодинамический методы

*Молекулярная физика и термодинамика изучают явления, именуемые **тепловыми**. Они связаны с процессами, происходящими в макроскопических телах, состоящих из огромного числа содержащихся в телах атомов и молекул. Для исследования этих процессов применяют два качественно различных и взаимно дополняющих друг друга методов: **статистический** (молекулярно-кинетический) и **термодинамический**.*

*Первый лежит в основе **молекулярной физики**, второй – **термодинамики**.*

Термодинамика возникла в 1-ой половине 19 века и ставила своей первой задачей изучить процессы превращения тепла в механическую работу в тепловых двигателях. Она описывает поведение макроскопических тел в тепловых процессах с помощью:

1) макроскопических параметров: P, T, V ;

2) некоторых функций, связывающих эти параметры:

$P = f(T, V)$; $V = f(P, T)$ или $f(P, V, T) = 0$ – уравнение состояния.

Она базируется на законах, которые называются «началами». Они являются обобщением опытных данных. Термодинамика рассматривает теплоту как род какого-то внутреннего движения, но не пытается конкретизировать, что это за движение.

Статистическая физика (молекулярная физика)

*исходит из представления об атомарно-молекулярном строении вещества и рассматривает теплоту как беспорядочное движение атомов и молекул. Она вводит модели, описывающие взаимодействия отдельных частиц. Этот раздел физики называется **молекулярно-кинетическая теория (МКТ)**. Макроскопически наблюдаемые явления и параметры она объясняет как усредненный по огромному числу взаимодействующих частиц результат процессов, происходящих на **микроуровне**.*

Основные понятия и определения молекулярной физики и термодинамики

Совокупность тел, составляющих макроскопическую систему, называется термодинамической системой.

Система может находиться в различных состояниях. Величины, характеризующие состояние системы, называются макроскопическими параметрами состояния: давление P , температура T , объём V и другие.

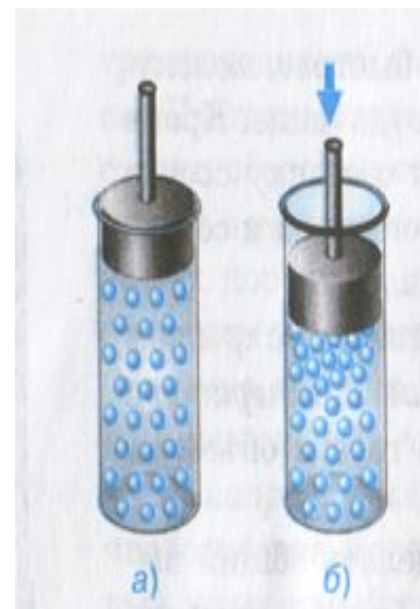
Связь между P , T , V специфична для каждой системы и называется уравнением состояния.

Равновесной, называется такая **система**, макроскопические параметры состояния которой одинаковы во всех точках системы и не изменяются со временем (при неизменных внешних условиях). При этом в равновесии находятся отдельные, макроскопические части системы. Говорят: **система находится в термодинамическом равновесии.**

Процесс – переход из одного Равновесного состояния в другое.

Релаксация – возвращение системы в равновесное состояние.

Время перехода – **время релаксации.**

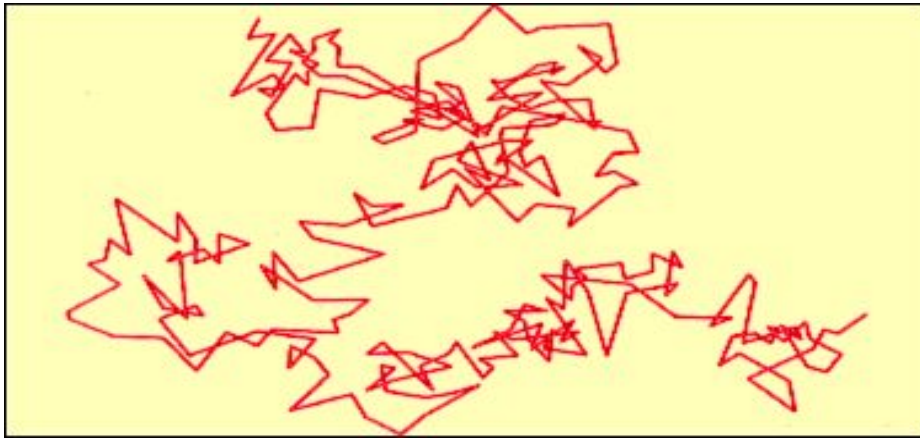


Если равновесие установилось, то система самопроизвольно не сможет выйти из него.

Например, если опустить горячий камень в холодную воду, то, через некоторое время наступит равновесное состояние: температуры выровняются. Но обратный процесс невозможен – температура камня самопроизвольно не увеличится.

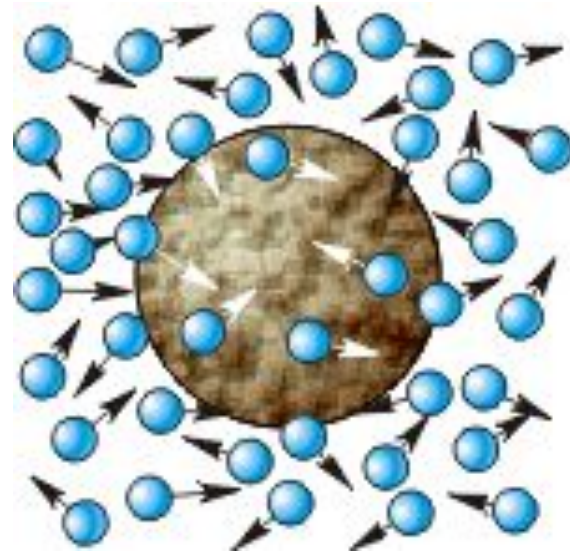
Модель идеального газа

Если газ находится в **состоянии термодинамического равновесия**, атомы и молекулы движутся хаотически (или беспорядочно). Это было понято после анализа экспериментальных данных, полученных английским ботаником Броуном. Он наблюдал с помощью микроскопа поведение спор растений, находящихся в воде. Споры двигались совершенно беспорядочно. Качественная картина движения показана на рисунке.



Такое движение было названо **Броуновским движением.**

Объясняется оно тем, что частицы спор со всех сторон “толкают” молекулы воды, которые движутся беспорядочно и заставляют споры тоже беспорядочно.



*Все направления движения молекул равновероятны. Такое движение называется **тепловым**. Для достаточно разреженного газа в первом приближении можно пренебречь размерами молекул и их взаимодействием на расстоянии. Можно также считать, что столкновения молекул друг с другом и со стенками сосуда происходят упруго.*

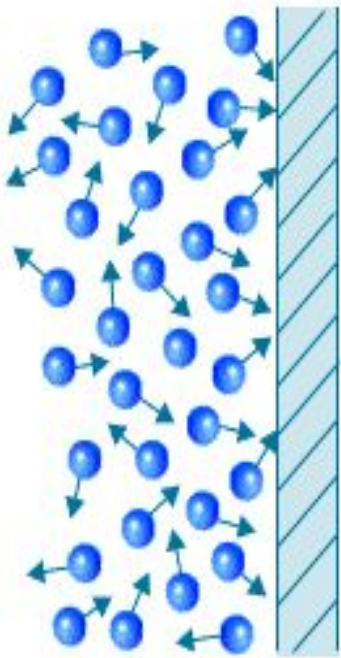
Такое представление о газе называют моделью идеального газа:

- Молекулы газа рассматриваются как материальные точки, не имеющие собственного объема;
- Молекулы не взаимодействуют между собой на расстоянии и движущиеся прямолинейно и равномерно между двумя последовательными столкновениями;
- Столкновение молекул между собой и со стенками сосуда носит упругий характер.

Газ при комнатной температуре и атмосферном давлении можно рассматривать как идеальный.

Давление. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории

Давление газа на стенку сосуда – это результат столкновений молекул с этой стенкой.



Как возникает давление газа на стенки сосуда?

*Итак, находящиеся под давлением газ или жидкость действуют с некоторой силой на любую поверхность, ограничивающую их объем. В этом случае сила действует по нормали к ограничивающей объем поверхности. **Давление на поверхность равно:***

$$P = \frac{\Delta F}{\Delta S}$$

где ΔF – сила, действующая на поверхность площадью ΔS .

Рассматривая давление на стенки сосуда как средний импульс, передаваемый единичной стенке молекулами газа в ходе соударений в единицу времени, можно выразить давление газа P через концентрацию молекул n , массу молекул m_0 $\langle v^2 \rangle$ среднеквадратичную скорость хаотического движения молекул

$$P = \frac{1}{3} m_0 n \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} n \frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{2},$$

или

$$P = \frac{2}{3} n \langle E_k \rangle$$

*Полученные выражения представляют **основное уравнение молекулярно-кинетической теории газов.***

Мы видим, что давление газов определяется средней кинетической энергией поступательного движения молекул, находящихся в единице объема.

Единицы измерения давления.

По определению, $P = \frac{F}{S}$, поэтому

размерность давления $\left[\frac{\text{Н}}{\text{м}^2} \right] = \text{Па}.$

1 Н/м² = 1 Па;

1 ат.(техн.)= 9,8 Н/см² = 98066 Па

1 атм. (физ.)=101325 Па

1 мм рт.ст. = 1 тор = 1/760 атм. = 133,3 Па

1 бар = 10⁵ Па; 1 ат. = 0,98 бар.

Температура и средняя кинетическая энергия теплового движения молекул

Из опыта известно, что если привести в соприкосновение два тела: горячее и холодное, то через некоторое время их температуры выровняются.

*Понятие температуры вводится через понятия **термодинамического равновесия и замкнутой** (или **изолированной**) **системы**.*

Замкнутой или изолированной системой называется система, тела которой не обмениваются энергией с окружающей средой.

*Есть ли такие системы в окружающей нас действительности? Есть некое приближение к этой идеализации – система в **адиабатической оболочке**: сосуде Дьюара, термосе.*

Опыт показывает: каково бы ни было состояние тел изолированной системы, в ней в конце концов установится термодинамическое равновесие и прекратятся все макроскопические процессы – это ОБЩЕЕ (или НУЛЕВОЕ) НАЧАЛО термодинамики.

В состоянии т/д равновесия, как показывает опыт, тела обладают одинаковой температурой.

Если нагревать газ в сосуде единичного объема, то давление газа растет, увеличивается и температура

Поскольку концентрация молекул остается постоянной, из формулы

$$P = \frac{2}{3} n \frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{2}$$

можно заключить, что при этом растет величина

$$\frac{2}{3} \frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{2}$$

Введем новое понятие – энергетическая температура ~~⊗~~:

$$\theta = \frac{2 m_0 \langle v^2 \rangle}{3 \cdot 2} = \frac{2}{3} \langle E_k \rangle$$

$$[\theta] = \text{Дж} , \quad 0^\circ \text{C} : \theta = 5,65 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}$$

Итак, энергетическая температура – это средняя кинетическая энергия хаотического движения молекул (с точностью до коэффициента 2/3).

Измерять температуру научились задолго до того, как поняли физический смысл температуры. Чтобы связать энергию с измеряемой температурой T , Больцман ввел коэффициент пропорциональности k , который впоследствии был назван его именем:

$$\theta = \frac{2}{3} \frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{2} = kT$$

или

$$\frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2} kT$$

где k – постоянная Больцмана $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$.

Величину T называют абсолютной температурой и измеряют в Кельвинах (К). Она служит мерой кинетической энергии теплового движения частиц идеального газа. Можно видеть, что $(3/2)k$ представляет собой среднюю кинетическую энергию теплового движения одной молекулы, приходящуюся на 1 кельвин.

Основное уравнение молекулярно-кинетической теории можно записать по другому.

Так как
$$P = \frac{2}{3} n^u \langle E_k \rangle, \quad \langle E_k \rangle = \frac{3}{2} kT$$

Отсюда
$$P = nkT$$

В таком виде **основное уравнение молекулярно-кинетической теории** употребляется чаще.

*Так как температура определяется **средней энергией движения молекул**, то она, как и давление, является **статистической величиной**, то есть параметром, проявляющимся в результате совокупного действия огромного числа молекул. Поэтому не говорят: «температура одной молекулы», нужно сказать: **«энергия одной молекулы, но температура газа»**.*

Термометры. Единицы измерения температуры

Наиболее естественно было бы использовать для измерения температуры определение

$$T = \frac{2}{3k} \frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{2}$$

т.е. измерять кинетическую энергию поступательного движения молекул газа. Однако практически невозможно проследить за молекулой газа.

Проще использовать зависимость $P(T)$ или $V(T)$. Такая зависимость используется в газовых термометрах. Газ является термометрическим веществом, а P или V – термометрическим параметром.

В качестве примера рассмотрим изображенный на рисунке простейший газовый термометр с постоянным давлением. Пусть количество молекул в трубке — N , объем газа в трубке — V . Тогда концентрация молекул $n=N/V$. Из основного ур-я МКТ $P = nkT$ получим

$$V = \frac{Nk}{P_0} T$$

Видим, что объем V пропорционален температуре, а поскольку высота подъема ртутной капли пропорциональна V , то она пропорциональна и T .



Если же в трубку вместо идеального газа поместить фиксированное количество жидкой ртути, то мы получим обычный ртутный термометр. Хотя ртуть далеко не идеальный газ, вблизи комнатной температуры ее объем изменяется почти пропорционально температуре.

По
Фаренгейту

По
Цельсию

Абсолютная
Температура
(по Кельвину)

Точка кипения — 212 °F

— 100 °C

— 373 K

Точка замерзания — 32
— 0

— 0

— 300

— 273

— 200

— 100

— 100

— 200

— 273

— 0

Абсолютный нуль — 459



Цельсий Андерс (1701 – 1744)

– шведский астроном и физик. Работы относятся к астрономии, геофизике, физике. Предложил в 1742 г. стоградусную шкалу термометра, в которой за ноль градусов принял температуру таяния льда, а за 100 градусов – температуру кипения воды.

Так как $\frac{mv^2}{2} \geq 0$ всегда, то и T не может быть отрицательной величиной. При $T = 0$ (абсолютный ноль) $P=0$. Шкалу Кельвина называют абсолютной шкалой температур

Связь между температурой T , измеренной по шкале Кельвина, и температурой t , измеренной по шкале Цельсия: $T = t + 273,15$

Температура t по шкале Цельсия измеряется в градусах.

Уравнение состояния идеального газа (уравнение Менделеева-Клапейрона)

Параметры состояния термодинамической системы закономерно связаны между собой. Соотношение, определяющее связь между параметрами состояния системы, называется уравнением состояния.

Получим такое уравнение для идеального газа.

Все газы, при нормальных условиях, близки по свойствам к идеальному газу. Ближе всех газов к идеальному газу – водород.

Введем еще несколько понятий и величин.

***Моль** - количество вещества, содержащее столько атомов (или молекул) сколько атомов содержится в 0,012 кг изотопа углерода ^{12}C .*

*Моль любого вещества содержит одно и тоже число атомов (молекул) - **число Авогадро**:*

$$N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$$

***Масса моля** μ равна молекулярной массе, выраженной в граммах. Пример:*

$$\text{H}_2\text{O} : \mu = 18\text{г} = 18 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$$

Число молей

$$v = \frac{m}{\mu} = \frac{N}{N_A} \quad \text{где } m \text{ - масса газа,}$$

N - число молекул газа.

Уравнение, связывающее основные параметры состояния идеального газа вывел великий русский ученый Д.И. Менделеев.

*Менделеев объединил известные ему законы Бойля-Мариотта, Гей-Люссака и Шарля с законом Авогадро. Уравнение, связывающее все эти законы, называется **уравнением Менделеева-Клапейрона** и записывается так:*

$$PV = \frac{m}{\mu} RT, \quad \text{здесь } \frac{m}{\mu} - \text{число молей}$$

Для одного моля можно записать:

$$PV_{\mu} = RT$$

где V_{μ} - объем одного моля (удельный объем)

Получим это уравнение, используя основное уравнение молекулярно-кинетической теории:

$$P = nkT$$

Умножим обе части уравнения на объем V :

$$VP = nVkT \quad \text{здесь } nV = N \text{ - общее число молекул в объеме } V.$$

$$PV = NkT \quad ; \quad N = \nu \cdot N_A \quad ;$$

$$PV = \nu N_A kT \quad ; \quad \text{введем } R = kN_A$$

Окончательно получаем:

$$PV = \nu RT$$

Новая величина $R = kN_A$ называется **газовая постоянная**. Она равна:

$$R = 8,3 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}}$$

Закон Авогадро:

моли любых газов при одинаковых температуре и давлении занимают одинаковые объемы.

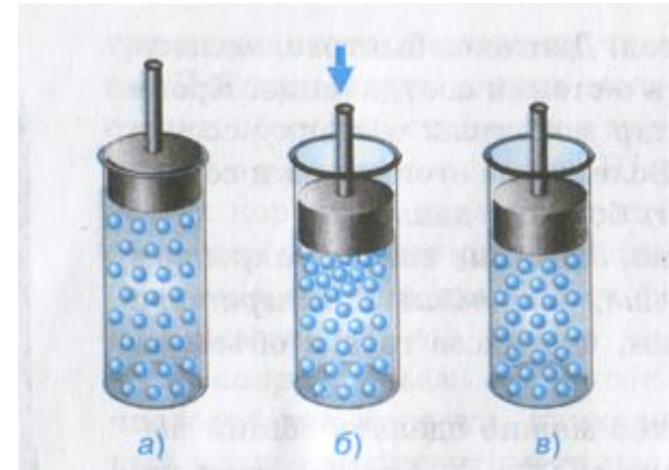
При нормальных условиях этот объем равен $V_{\mu} = 22,41 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль}$.

Этот закон легко получить из уравнения Менделеева-Клайперона для $V = 1$.

Нормальные условия: $P_0 = 10^5 \text{ Па}$, $T_0 = 273 \text{ К}$

Изопроцессы идеального газа

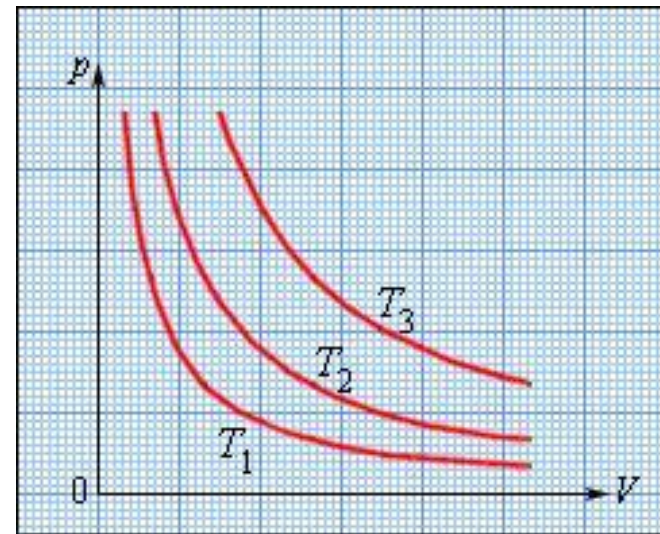
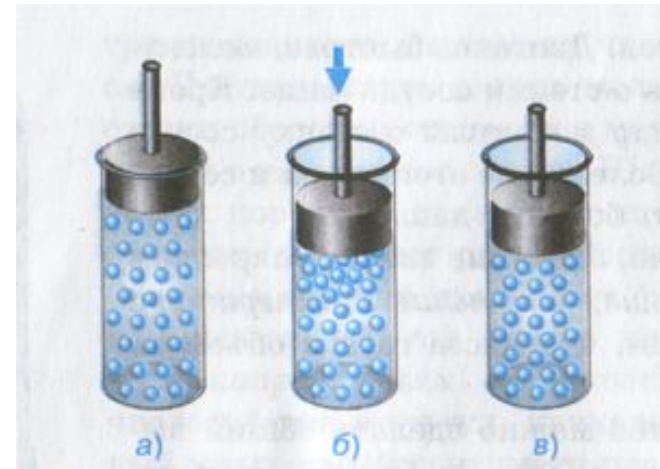
Термодинамическим процессом называется переход системы из одного состояния в другое. Такой переход всегда связан с нарушением равновесия системы. Например, при сжатии газа давление в первую очередь возрастет вблизи поршня – равновесие нарушится.



Нарушение равновесия будет тем значительнее, чем быстрее перемещать поршень. Если двигать поршень очень медленно, то равновесие нарушается незначительно и давление в разных точках мало отличается от равновесного для данного объема газа. В пределе, при бесконечно медленном сжатии процесс окажется состоящим из последовательности равновесных состояний. Такой процесс

называется равновесным или квазистатическим.

Только такой процесс можно изобразить графически.



Рассмотрим примеры квазистатических процессов.

1. Изотермический процесс. $T = \text{const}$.

Изотермическим процессом называется процесс, протекающий при постоянной температуре T .

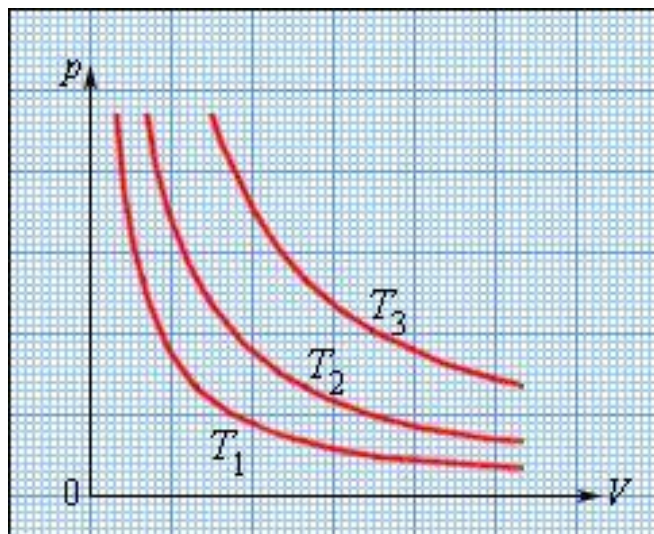
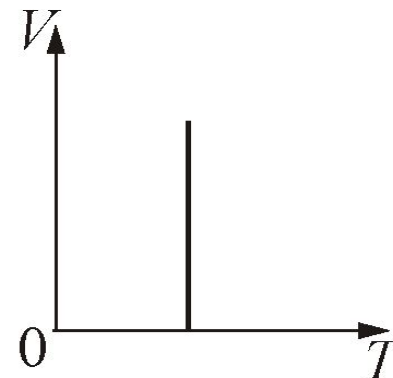
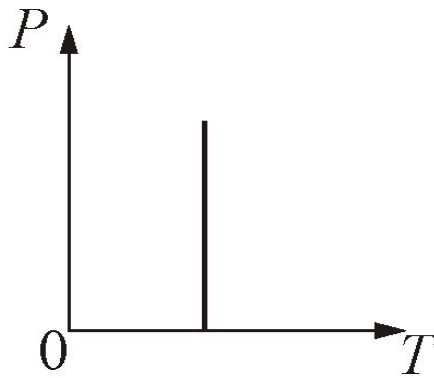
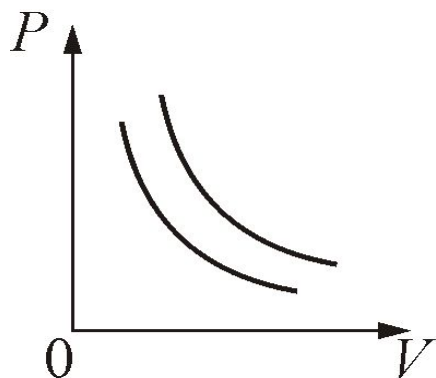
Поведение идеального газа при изотермическом процессе подчиняется закону Бойля-Мариотта:

$$PV = \text{const}$$

«При постоянной температуре и неизменных значениях массы газа и его молярной массы, произведение объёма газа на его давление остаётся постоянным».

*График изотермического процесса на PV – диаграмме называется *изотермой*.*

графики изотермического процесса на PV , VT и PT диаграммах:



Уравнение изотермы

$$P_1 V_1 = P_2 V_2.$$

$$T_1 < T_2 < T_3$$

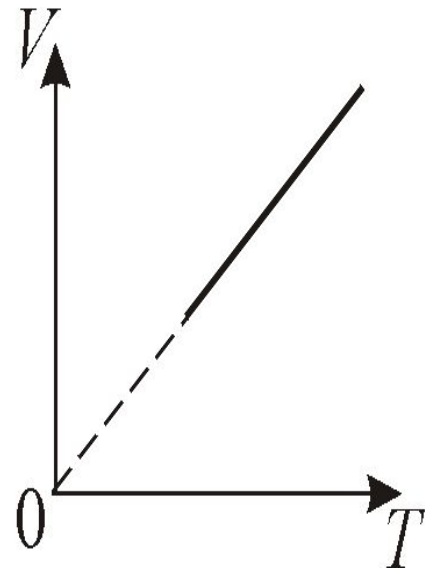
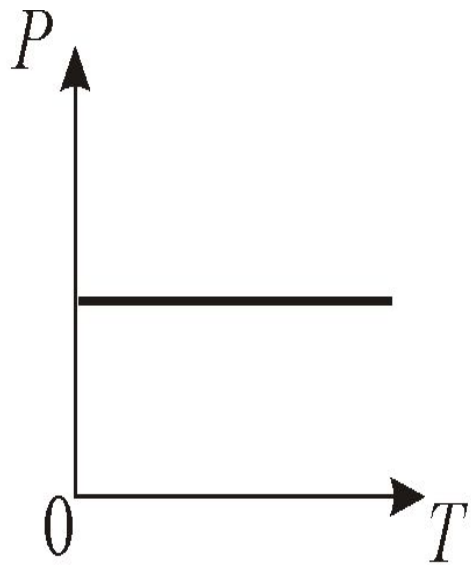
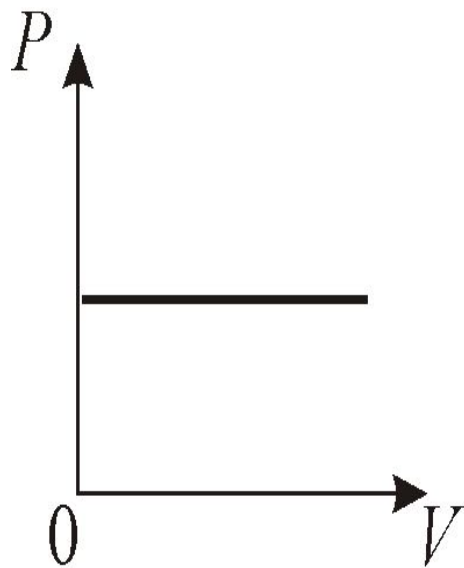
2.Изобарический процесс. $P = const.$

Изобарическим процессом называется процесс, протекающий при постоянном давлении P . Поведение газа при изобарическом процессе подчиняется закону Гей-Люссака:

$$V/T = const$$

«При постоянном давлении и неизменных значениях массы и газа и его молярной массы, отношение объёма газа к его абсолютной температуре остаётся постоянным».

График изобарического процесса на V/T диаграмме называется **изобарой**. Полезно знать графики изобарического процесса на PV и PT диаграммах.



Уравнение изобары

$$V = \nu RT / P$$

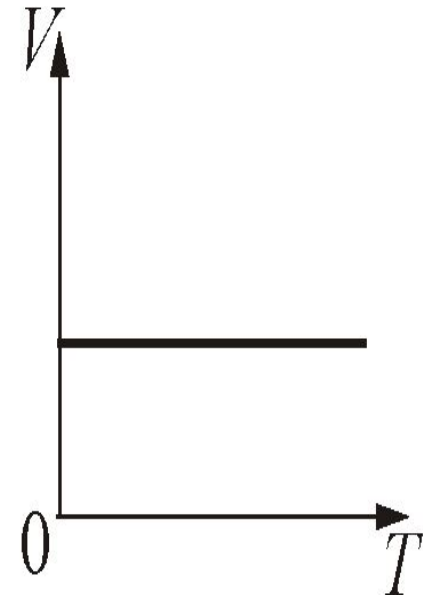
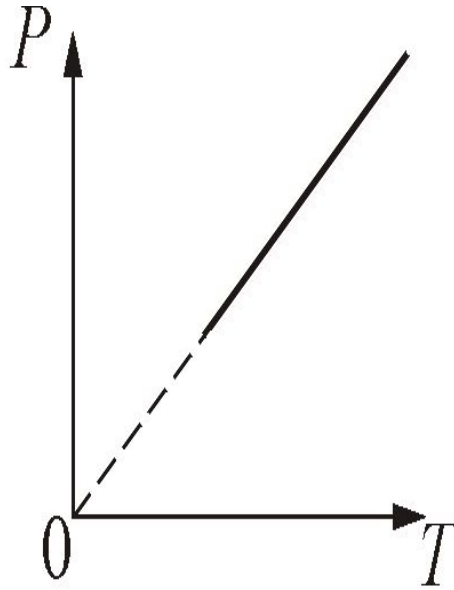
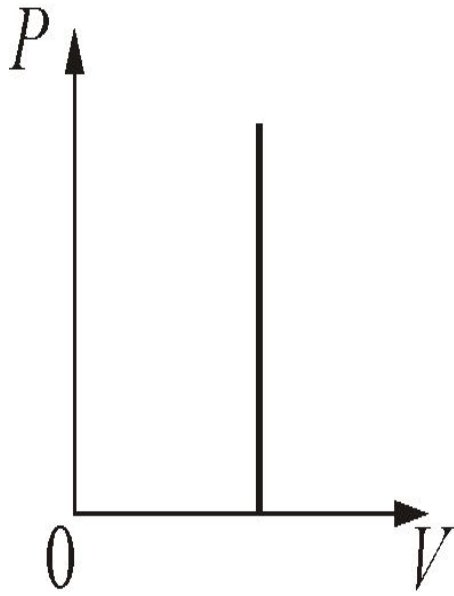
3. Изохорический процесс. $V = \text{const}$.

Изохорическим процессом называется процесс, протекающий при постоянном объёме V .

Поведение газа при этом изохорическом процессе подчиняется закону Шарля: $P/T = \text{const}$:

«При постоянном объёме и неизменных значениях массы газа и его молярной массы, отношение давления газа к его абсолютной температуре остаётся постоянным».

График изохорического процесса на PV диаграмме называется **изохорой**. Полезно знать график изохорического процесса на PT и VT диаграммах.



Уравнение изохоры:

$$P = \nu RT / V$$

4. Адиабатический процесс (изоэнтропийный).

Процесс, происходящий *без теплообмена с окружающей средой.*

5. Политропический процесс.

Процесс, при котором *теплоёмкость газа остаётся постоянной.* Политропический процесс – общий случай всех перечисленных выше процессов.