



# ФИЗИКА

# Молекулярно- кинетическая теория

изучает процессы в макроскопических системах,  
состоящих из огромного числа частиц.

Для исследования процессов в макросистемах применяются статистический и термодинамический методы.

**Статистический метод** основан на том, что свойства частиц характеризуются усредненными значениями их динамических характеристик (скорости, энергии ...), а свойства всей макросистемы – как результат усредненного действия отдельных частиц системы (например, давление).

**Термодинамический метод** изучает макросистемы, не вдаваясь в ее микроскопическое строение. Состояние системы определяется значениями параметров состояния (давление, объем, температура), которые характеризуют свойство системы как целого.

Основой молекулярно-кинетической теории являются три положения.

***1. Все тела состоят из атомов, молекул или ионов.***

В твердых телах и жидкостях частицы располагаются почти вплотную друг к другу. В газах при обычных условиях среднее расстояние между молекулами приблизительно в  $10^3$  раз больше их диаметра.

Дискретность строения вещества надежно доказана различными физическими и химическими экспериментами.

## **2. Частицы вещества находятся в непрерывном хаотичном движении, интенсивность которого пропорциональна температуре вещества.**

Экспериментальным доказательством этого положения являются: броуновское движение, диффузия, теплопроводность, давление газов на стенки сосуда, способность газов занимать весь объем, в котором они находятся, и другие явления.

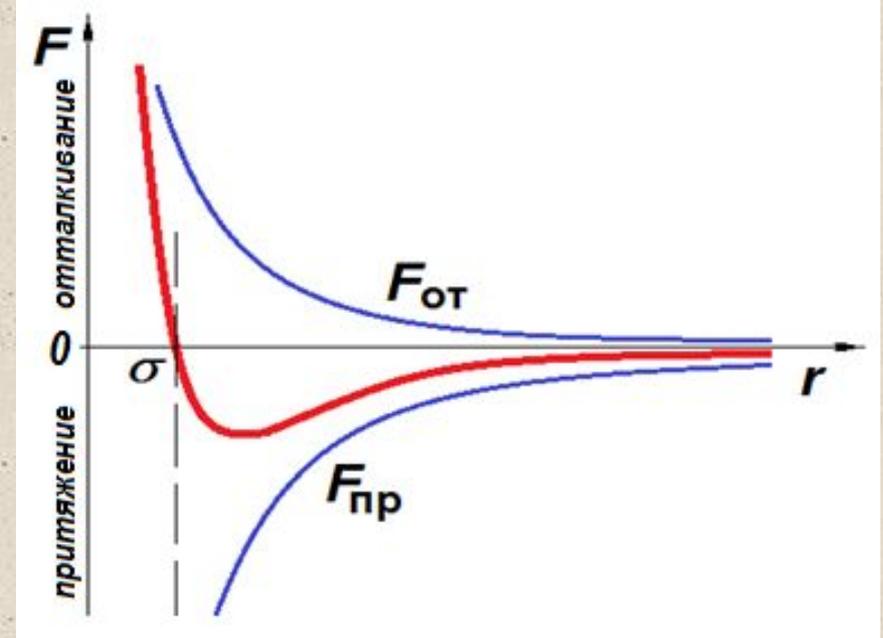
Для характеристики интенсивности хаотического движения молекул используют среднюю кинетическую энергию молекул  $\langle \epsilon_k \rangle$  или усредненную скорость хаотического движения молекул  $\langle v \rangle$ .



### 3. Частицы вещества взаимодействуют друг с другом.

- При этом действуют одновременно как силы притяжения, так и силы отталкивания:

$$F_{\text{пр}} = -\frac{a}{r^7} \quad F_{\text{от}} = \frac{b}{r^{13}}$$



Механическая энергия частицы вещества равна сумме кинетической энергии  $\langle \varepsilon_k \rangle$  ее хаотичного движения и потенциальной энергии  $\langle \varepsilon_p \rangle$  взаимодействия с другими частицами.

В жидкостях и твердых телах  $\langle \varepsilon_k \rangle \approx \langle \varepsilon_p \rangle$ .

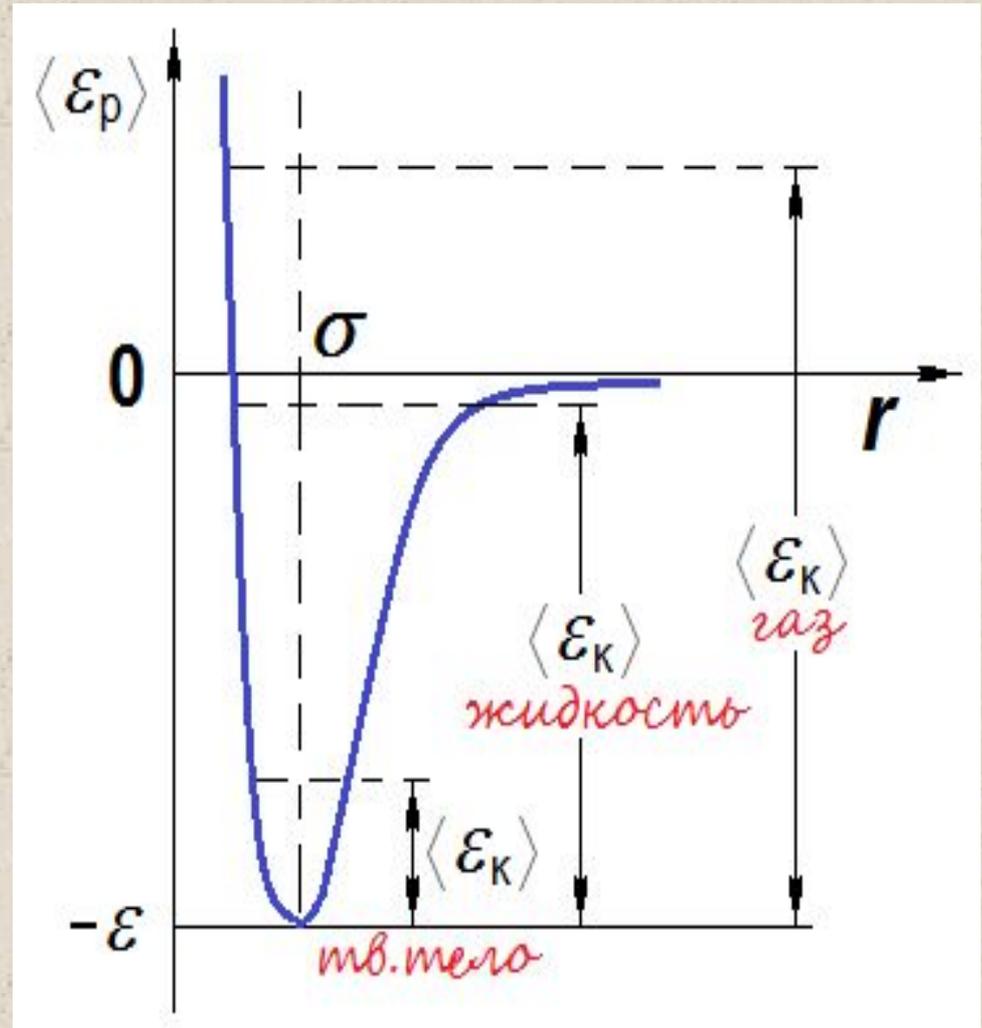
В газах  $\langle \varepsilon_k \rangle \gg \langle \varepsilon_p \rangle$ .

# Потенциальная энергия взаимодействия частиц

Силы взаимодействия частиц вещества являются консервативными. Поэтому

$$F_x = -\frac{d\varepsilon_p}{dx}$$

При  $r = \sigma$  сила взаимодействия частиц  $F = 0$ , т.е. значение потенциальной энергии имеет экстремум  $-\varepsilon$ .



**В твердом теле** частицы совершают малые хаотические колебания около положения равновесия  $\sigma$ .

**В жидкостях** частицы совершают колебания со значительной амплитудой, благодаря чему появляется возможность иногда изменять своё окружение. Объём тела не изменяется, но форма может изменяться.

**В газах** благодаря достаточно большой кинетической энергии частицы покидают пределы потенциальной ямы и разлетаются по всему предоставленному им объёму.

## ***Идеальный газ удовлетворяет условиям:***

1. Между частицами отсутствуют силы взаимодействия.
2. Суммарный объём всех частиц газа пренебрежимо мал по сравнению с объёмом газа .
3. Взаимодействия частиц между собой и со стенками сосуда, в котором находится газ, абсолютно упругое.

**Давление** – это макроскопическое проявление хаотичного теплового движения частиц газа.

**Давление** – это результат совокупного действия молекул газа на стенки сосуда.

**Основное уравнение МКТ  
(уравнение Клаузиуса)**

1857

$$p = \frac{1}{3} n m_0 \langle v_{KB} \rangle^2 = \frac{2}{3} n \langle \varepsilon_K \rangle$$

где  $p$  – давление газа;

$n$  – концентрация частиц (число частиц в 1 м<sup>3</sup>);

$m_0$  – масса одной частицы газа;

$\langle v_{KB} \rangle$  – среднеквадратичная скорость частиц газа;

$\langle \varepsilon_K \rangle$  – средняя кинетическая энергия поступательного движения частиц газа.

# Уравнение состояния идеального газа (уравнение Менделеева-Клапейрона)

1834, 1874

$$pV = \frac{m}{M}RT = \nu RT$$

где  $p$  – давление;

$V$  – объём;

$m$  – масса газа;

$T$  – термодинамическая температура;

$M$  – молярная масса газа;

$R = 8,31$  Дж/моль · К – универсальная газовая постоянная;

$$\nu = \frac{m}{M} = \frac{N}{N_A} \text{ количество вещества.}$$

$$p = nkT$$

**Средняя кинетическая энергия  
поступательного движения частиц газа**

$$\langle \varepsilon_K \rangle = \frac{3}{2} kT$$

**Среднеквадратичная скорость  
теплового движения частиц газа**

$$\langle v_{\text{КВ}} \rangle = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

# **Закон Максвелла – распределение молекул идеального газа по скоростям и энергиям теплового движения**

Частицы газа движутся хаотично. Поэтому все направления вектора скорости частиц равновероятны, а величина скорости принимает различные значения.

Однако, как бы ни изменялись скорости молекул при столкновениях, средняя квадратичная скорость частиц газа остается постоянной, а ее величина определяется только температурой газа и массой частицы:

$$\langle v_{\text{кв}} \rangle = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

Это объясняется тем, что в газе при термодинамическом равновесии устанавливается некоторое стационарное распределение частиц газа по скоростям.

Это распределение подчиняется статическому закону – некоторую скорость, в среднем, имеет определенное число молекул.

Если разбить весь диапазон возможных скоростей молекул ( $0 < v < \infty$ ) на бесконечно малые интервалы  $dv$ , то на каждый интервал скорости будет приходиться некоторое число молекул  $dN(v)$ , разное для каждого значения скорости  $v$ .

Относительное число молекул, скорости которых лежат в интервале от  $v$  до  $(v + dv)$

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

**$f(v)$  – функция распределения, которая равна доле молекул, скорости которых лежат в интервале от  $v$  до  $(v + 1)$ .**

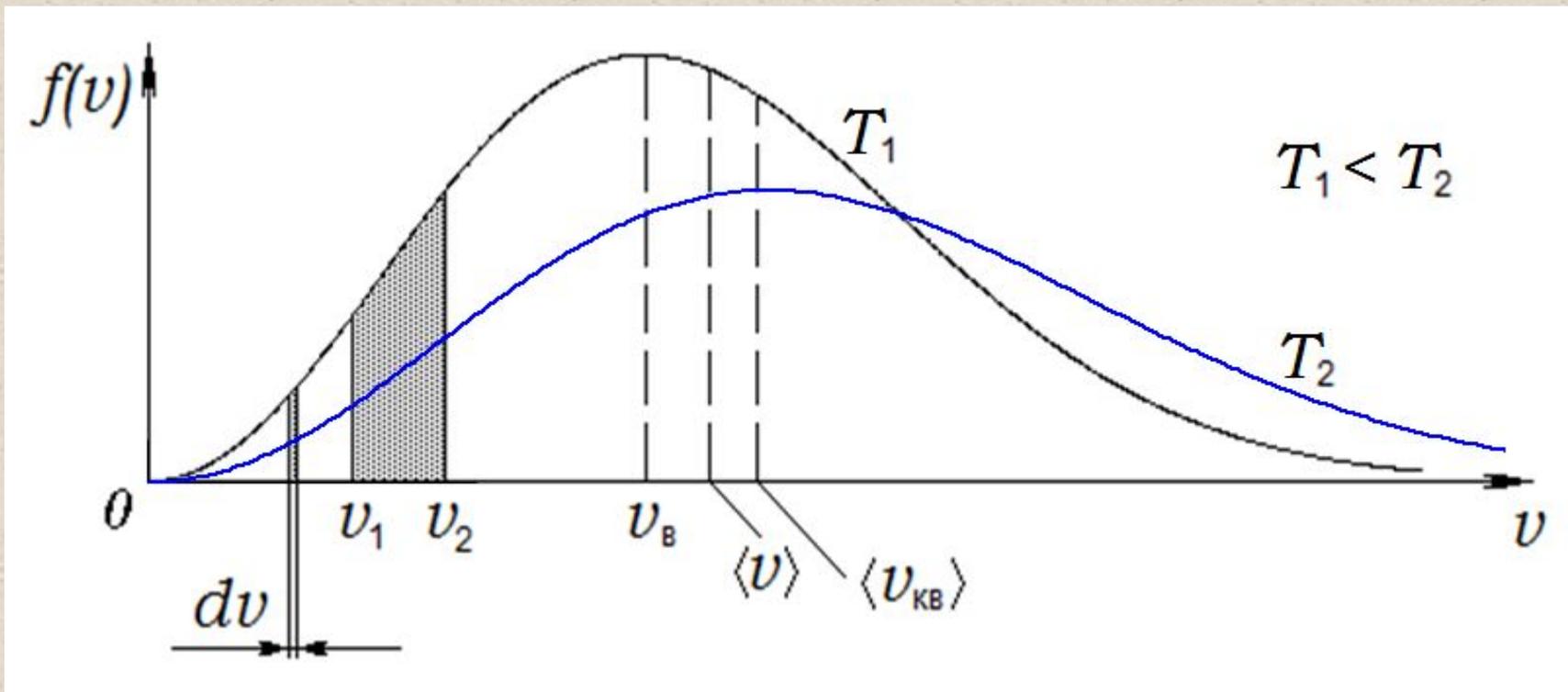
При выводе функции распределения  $f(v)$  **Максвелл** использовал МКТ, теорию вероятностей и следующие предположения:

- Газ идеальный и на его молекулы силовые поля не действуют.
- Все направления движения и все значения скорости равновероятны.
- Газ находится в состоянии термодинамического равновесия.

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

1860 г.

где  $m_0$  - масса молекулы.



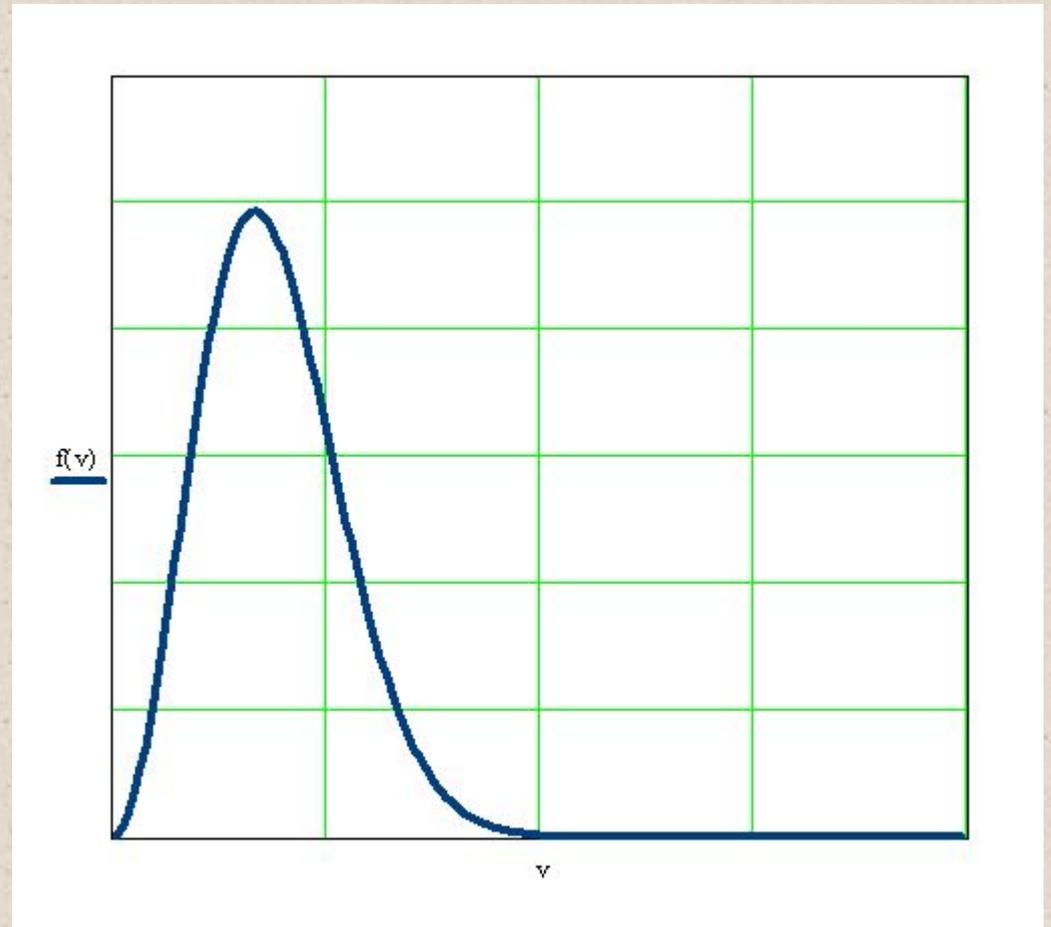
- Во всем интервале скоростей  $0 \leq v < \infty$   $\int_0^{\infty} f(v) \cdot dv = 1$ , то есть площадь под кривой  $f(v)$  равна единице при любой температуре.
- С повышением температуры максимум зависимости  $f(v)$  смещается вправо.
- Функция распределения  $f(v)$  справедлива не только для молекул газа, но и для молекул жидкости и твердого тела.

Из распределения Максвелла можно получить выражения для наиболее вероятной, средней и среднеквадратичной скоростей:

$$v_B = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

$$\langle v_{KB} \rangle = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$



От распределения по скоростям можно перейти к **распределению частиц по энергиям теплового движения:**

$$f(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-\frac{3}{2}} \sqrt{\varepsilon} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$$

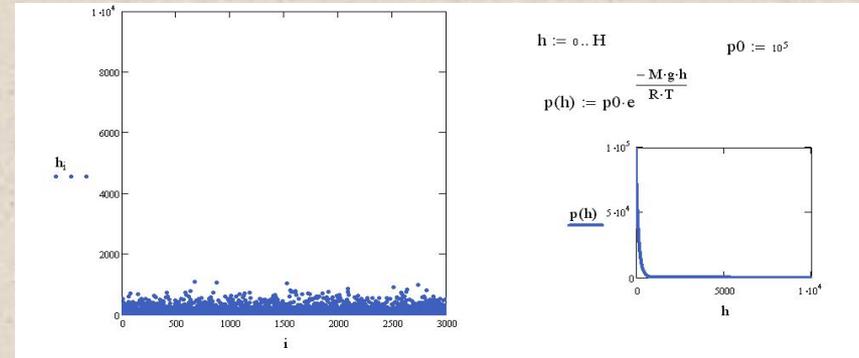
Многочисленные эксперименты с молекулярными, ионными и электронными пучками подтвердили справедливость полученных распределений.

# *Распределение Больцмана*

- Любой газ находится в потенциальном поле тяготения Земли.
- Если бы не было тяготения, то молекулы атмосферного воздуха рассеялись бы по всей Вселенной, а если бы не было теплового движения, то все молекулы воздуха упали бы на поверхность Земли.
- Совместное действие силы тяготения и теплового движения приводят к некоторому распределению молекул воздуха, при котором концентрация и давление газа уменьшаются с увеличением высоты над поверхностью Земли.

В предположении, что потенциальное поле однородно, масса всех молекул одинакова и температура газа на любой высоте постоянна, **Больцман** получил формулу **распределения частиц в потенциальном поле:**

$$n = n_0 e^{-\frac{W_p}{kT}}$$



где  $n$  – концентрация частиц в поле с потенциальной энергией  $W_p$ ;  
 $n_0$  – концентрация частиц там, где потенциальная энергия равна нулю.

Из этого выражения следует, что:

- При постоянной температуре плотность газа там больше, где меньше потенциальная энергия его молекул.
- При  $T \rightarrow 0$  концентрация частиц  $n \rightarrow 0$  кроме уровня с нулевой потенциальной энергией.
- При  $T \rightarrow \infty$  концентрация частиц всюду одинаковая, т.е. концентрация частиц выравнивается по всему объему.

Используя уравнение  $p = nkT$ , можно получить выражение для давления атмосферы на любой высоте  $h$  над поверхностью Земли, которое называется **барометрической формулой**:

$$p = p_0 e^{-\frac{m_0 gh}{kT}}$$

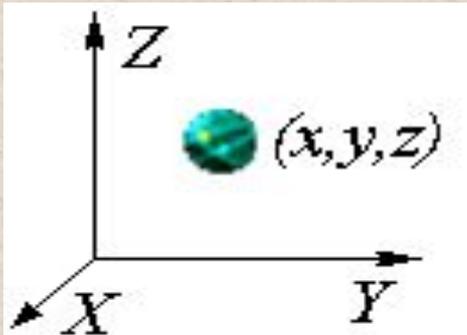
где  $p_0$  – давление атмосферы на высоте  $h = 0$ ;  
 $m_0$  – масса одной молекулы.

Эта формула используется в приборах для определения высоты по измерению давления (альтиметры).

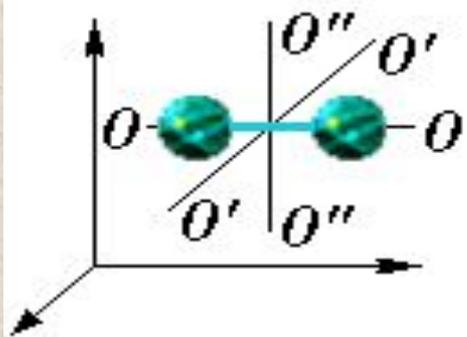
# ТЕРМОДИНАМИКА

# Число степеней свободы

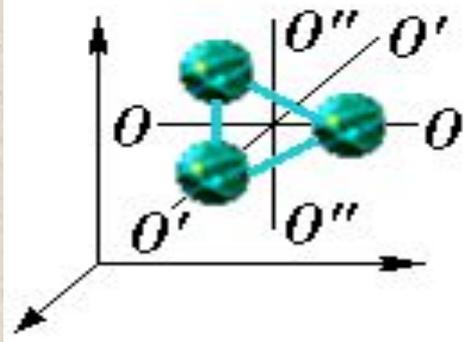
– это наименьшее число координат, полностью определяющих положение молекулы в пространстве.



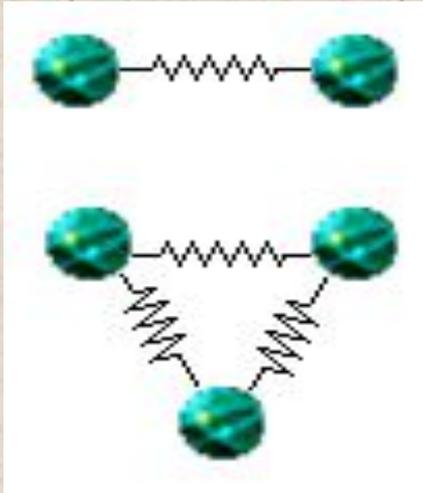
$$i^1 = i_{\text{пост}} = 3$$



$$i^2 = i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} = 3 + 2 = 5$$



$$i^3 = i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} = 3 + 3 = 6$$



$$i_{\text{колеб}}^2 = 1$$

$$i_{\text{колеб}}^3 = 3$$

Колебательные степени свободы проявляются только при высоких температурах.

$$i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} + 2i_{\text{колеб}}$$

**Закон равномерного распределения энергии по степеням свободы:**

на каждую степень свободы приходится в среднем энергия, равная  $kT/2$ .

**Средняя энергия одной молекулы**

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{i}{2} kT$$

## **Внутренняя энергия –**

**это суммарная кинетическая энергия теплового движения всех частиц системы и потенциальная энергия их взаимодействия.**

Потенциальная энергия взаимодействия молекул **идеального** газа равна нулю, поэтому внутренняя энергия идеального газа равна сумме только кинетических энергий его частиц:

$$U = \langle \varepsilon \rangle N = \langle \varepsilon \rangle \frac{m}{M} N_A = \frac{i}{2} \cdot \frac{m}{M} N_A kT = \frac{i}{2} \cdot \frac{m}{M} RT$$

где  $N$  – число частиц;  $R = N_A k$  - универсальная газовая постоянная.

При постоянной массе газа и неизменном его составе ( $i, m, M = const$ )

**изменение внутренней энергии**

$$\Delta U = \frac{i}{2} \cdot \frac{m}{M} R \Delta T$$

Существует два способа изменения внутренней энергии системы: **теплообмен и совершение работы.**

***Количество теплоты  $\delta Q$  –***

**это энергия переданная одним телом другому при теплообмене без совершения работы:**

$$\delta Q = c \cdot m \cdot dT$$

***Удельная теплоемкость***

$$c = \frac{\delta Q}{m \cdot dT}$$

***Молярная теплоемкость***

$$C_M = \frac{\delta Q}{\nu \cdot dT}$$

***Способы теплообмена:***

**теплопроводность, конвекция, излучение.**

Работа и теплота не являются функцией состояния, поэтому малое количество работы и теплоты обозначаются  $\delta A$  и  $\delta Q$ , а не  $dA$  и  $dQ$ .

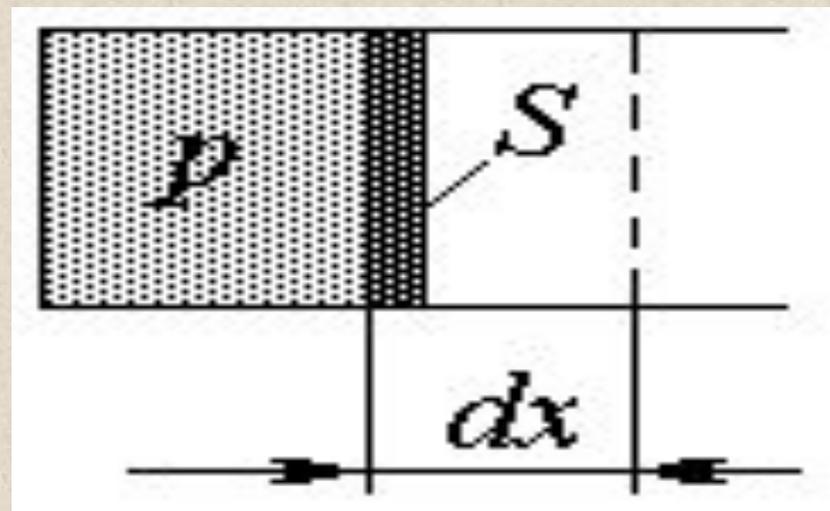
**Работа в термодинамике  
при бесконечно малом изменении объема:**

$$\delta A = Fdx = pSdx = pdV$$

$$\delta A = p \cdot dV$$

Работа газа при конечном изменении объема от  $V_1$  до  $V_2$

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV$$



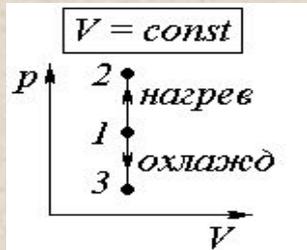
## ***Нулевой закон термодинамики:***

**не зависимо от начального состояния системы в ней при фиксированных внешних условиях установится термодинамическое равновесие, при котором температура всех частей системы станет одинаковой.**

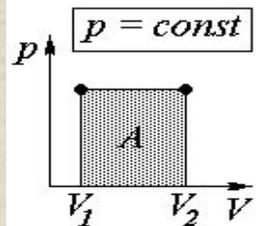
# Первый закон термодинамики:

теплота, сообщаемая системе, расходуется на изменение ее внутренней энергии и на совершение системой работы против внешних сил:

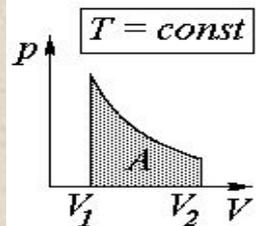
$$\delta Q = dU + \delta A \quad \text{Опыт с огнивом}$$



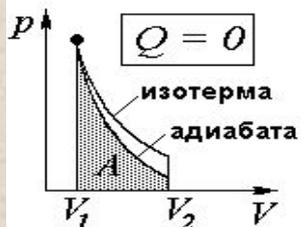
Изохорный процесс ( $V = const$ ):  $\delta A = 0$      $\delta Q = dU$



Изобарный процесс ( $p = const$ )     $\delta A = p \cdot dV$



Изотермический процесс ( $T = const$ )     $\delta U = 0$      $\delta Q = \delta A$



**Адиабатический процесс** (процесс без теплообмена системы с окружающей средой):  $\delta Q = 0$      $\delta A = -dU$

$$pV^\gamma = const; \quad TV^{\gamma-1} = const; \quad p^\gamma T^{1-\gamma} = const$$

**Теплоёмкость.  
Реальные газы.**

***Работа в термодинамике  
при бесконечно малом изменении объема:***

$$\delta A = p \cdot dV$$

**Работа газа при конечном изменении объема от  $V_1$  до  $V_2$**

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV$$

**Для вычисления работы надо знать явный вид функции  $p(V)$ .**

# Изохорический процесс

$$V = \text{const}$$

$$dV = 0, \quad \delta A = p dV = 0$$

$$\delta Q = dU$$

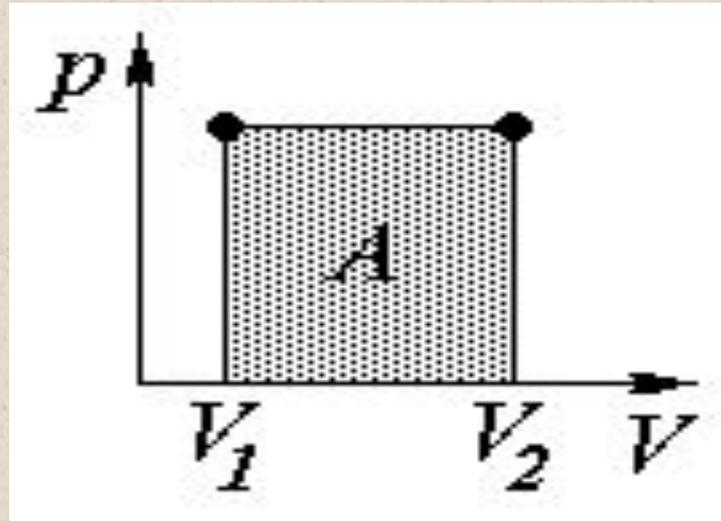


- Подведенная к системе теплота идет только на изменение внутренней энергии системы.
- Работа не совершается.

# Изобарический процесс

$$p = \text{const}$$

$$A = p \int_{V_1}^{V_2} dV = p(V_2 - V_1) = \frac{m}{M} R(T_2 - T_1)$$



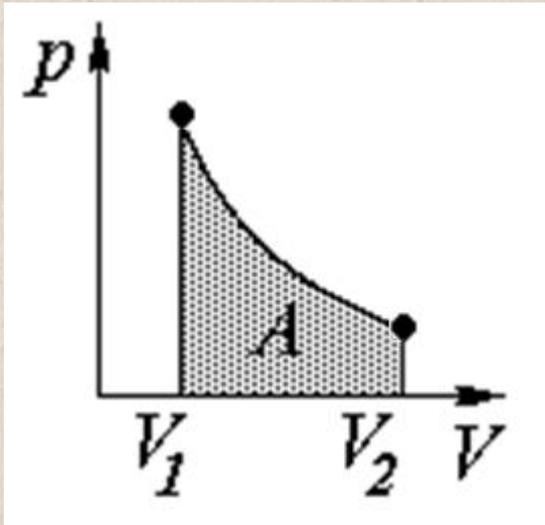
# Изотермический процесс

$$T = \text{const}$$

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

$$T = \text{const}, dT = 0, dU = 0$$

$$\delta Q = \delta A$$



- Чтобы температура газа не изменялась, надо к газу подводить теплоту в количестве, эквивалентном совершаемой газом работы.
- Подведенная к газу теплота полностью расходуется на совершение газом работы.

# Адиабатический процесс –

процесс без теплообмена системы с окружающей средой

$$\delta Q = 0$$

$$\delta A = -dU$$

$$A = -\frac{i}{2} \cdot \frac{m}{M} R \int_{T_1}^{T_2} dT = \frac{i}{2} \cdot \frac{m}{M} R (T_1 - T_2)$$



Работа совершается за счет уменьшения внутренней энергии системы.

## Уравнение Пуассона

$$pV^\gamma = const$$

$$TV^{\gamma-1} = const$$

$$p^\gamma T^{1-\gamma} = const$$

# Теплоёмкость идеального газа

**Теплоёмкостью** называется количество теплоты, необходимое для повышения температуры системы на 1 К:

$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

Удельная и молярная теплоёмкости

$$c = \frac{1}{m} \cdot \frac{\delta Q}{dT}; \quad C_M = \frac{1}{\nu} \cdot \frac{\delta Q}{dT}$$

Величина  $\delta Q$  зависит от вида процесса.

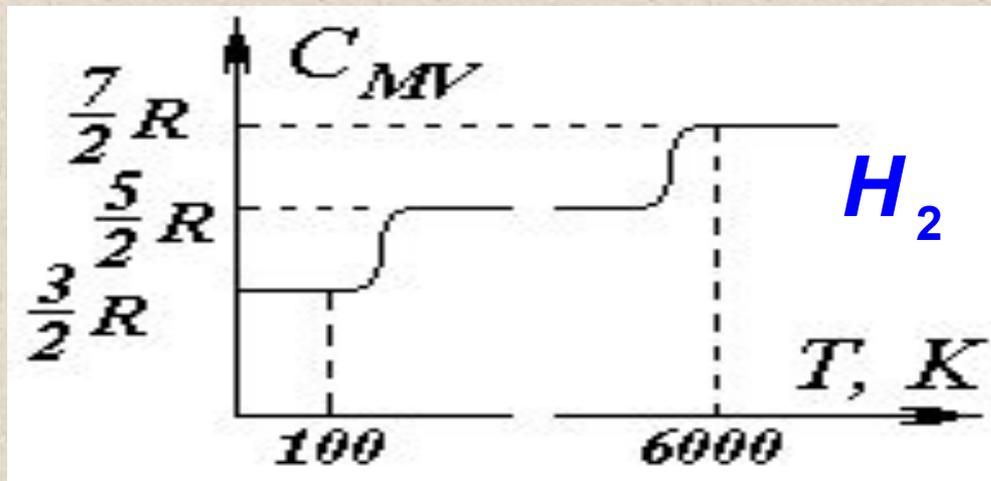
Молярные теплоемкости при постоянном объеме и при постоянном давлении:

**Уравнения Майера**  $C_{MV} = \frac{i}{2}R$   $C_{Mp} = \frac{i}{2}R + R$

Отношение теплоёмкостей называется **постоянной адиабаты**:

$$\frac{C_{Mp}}{C_{MV}} = \frac{C_p}{C_v} = \frac{i+2}{i} = \gamma$$

Из приведенных уравнений видно, что молярные теплоемкости определяются лишь числом степеней свободы и не зависят от температуры. Это утверждение экспериментально подтверждается лишь для одноатомных газов.



Согласно квантовой теории энергия молекулы может принимать не любые значения, а лишь определенный ряд дискретных значений.

Каждое из этих значений энергии возможно, если энергии теплового движения достаточно для возбуждения определенного вида механического движения молекулы.

# РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

Модель идеального газа позволяет описать поведение разреженных газов при достаточно высоких температурах.

При повышенных давлениях необходимо учитывать и объем самих молекул, и взаимодействие между молекулами.

Ван-дер-Ваальс предложил для описания реальных газов в уравнение Менделеева-Клапейрона ввести две поправки, которые учитывают объем молекул и их взаимодействие.

1873 г.

Объем молекул учитывается поправкой  $b$ , которая равна учетверенному объему самих молекул  $b = 4N_A \cdot V_1$ , где  $V_1$  – объем одной молекулы.

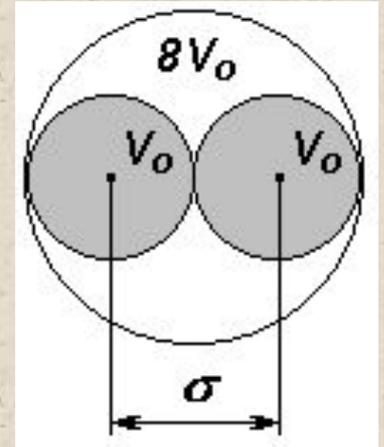
Фактический свободный объем, в котором могут двигаться молекулы реального газа, равен

$$V_M - b$$

где  $V_M$  - молярный объём газа.

Действие сил притяжения между молекулами реального газа приводит к появлению дополнительного давления, которое учитывается поправкой  $a$ :

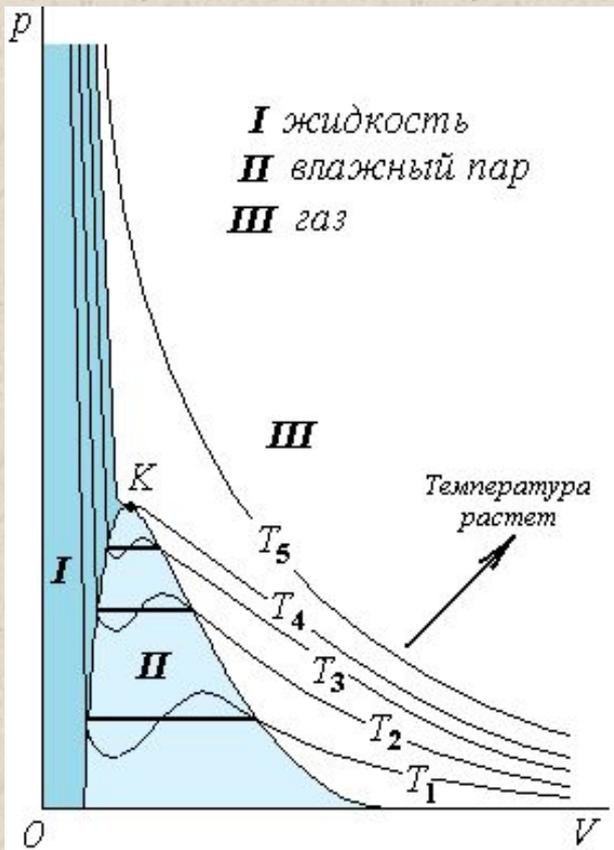
$$p' = \frac{a}{V_M^2}$$



С учетом этих поправок уравнение состояния реального газа, принимает вид:

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

**Это уравнение Ван-дер-Ваальса.**



Поправки  $a$  и  $b$  являются постоянными для каждого газа и определяются опытным путем.

При малых давлениях и больших температурах уравнение Ван-дер-Ваальса переходит в уравнение Менделеева-Клапейрона.

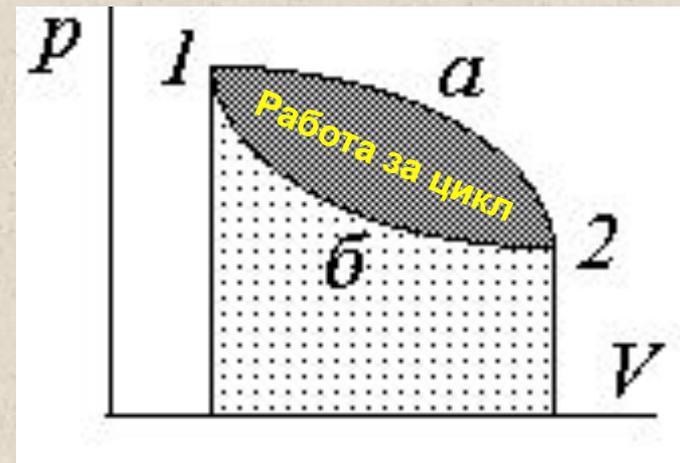
*Изотермы Ван-дер-Ваальса*

# **Тепловые двигатели**

# Тепловые двигатели – это устройства, превращающие теплоту в механическую работу.

Тепловой двигатель состоит из:

- внешнего источника тепловой энергии (**нагревателя**),
- **рабочего тела**, которое совершает работу и
- внешнего приемника тепловой энергии (**холодильника**), в который можно отводить энергию рабочего тела.



Для **длительной** работы теплового двигателя необходима **цикличность** работы: после расширения рабочего тела должно следовать его сжатие.

Так как рабочее тело, совершив цикл, возвращается в исходное состояние, то изменение его внутренней энергии за цикл  $\Delta U = 0$  и тогда по первому закону термодинамики  $Q = A'$ , где  $Q$  - теплота, полученная рабочим телом за цикл.

Работа за цикл  $A' = Q_1 - |Q_2|$ . То есть полезная работа всегда меньше энергии, полученной рабочим телом от нагревателя, на теплоту, отданную рабочим телом холодильнику.

Коэффициент полезного действия:

$$\eta = \frac{A_{\text{полез.}}}{W_{\text{затрач.}}} = \frac{A'}{Q_1} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1}$$

Так как,  $Q_2 \neq 0$ , то  $\eta < 1$ .

(КПД паровых двигателей 12-15%, ДВС 30-40%, газовых турбин ~50%.)

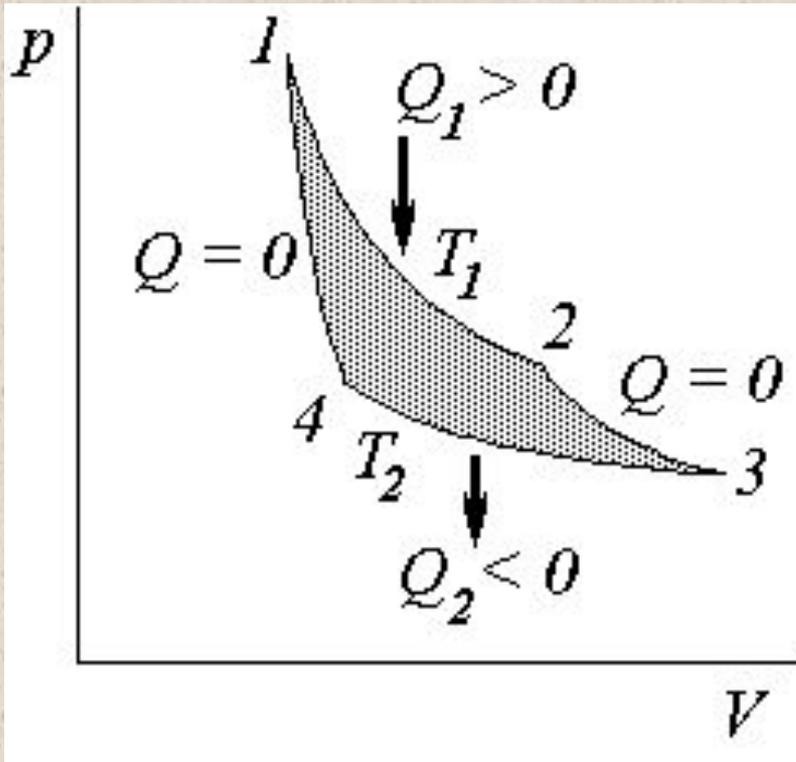
**Карно** установил, что при фиксированных температурах нагревателя и холодильника **наибольший КПД** имеют тепловые двигатели, работающие **по обратимому циклу**. При этом КПД такого двигателя определяется только температурами нагревателя  $T_1$  и холодильника  $T_2$  и не зависит от природы рабочего тела:

$$\eta_{\max} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Процесс называется **обратимым**, если после его завершения система возвращается в исходное состояние, а в окружающей ее среде не остается **никаких** изменений.

Поскольку ни количество теплоты, ни совершенная системой работа не являются функциями состояния, величина КПД зависит от вида конкретного цикла, по которому работает тепловой двигатель.

# Цикл Карно



**Изотерма 1-2.** Рабочее тело совершает работу за счет полученной от нагревателя теплоты  $Q_1$ .

**Адиабата 2-3.** Рабочее тело совершает работу за счет уменьшения своей внутренней энергии.

**Изотерма 3-4.** Сжатие газа за счет передачи холодильнику теплоты  $Q_2$ .

**Адиабата 4-1.** Сжатие газа за счет работы внешних сил, что приводит к увеличению его внутренней энергии.

Рабочее тело возвращается в исходное состояние.

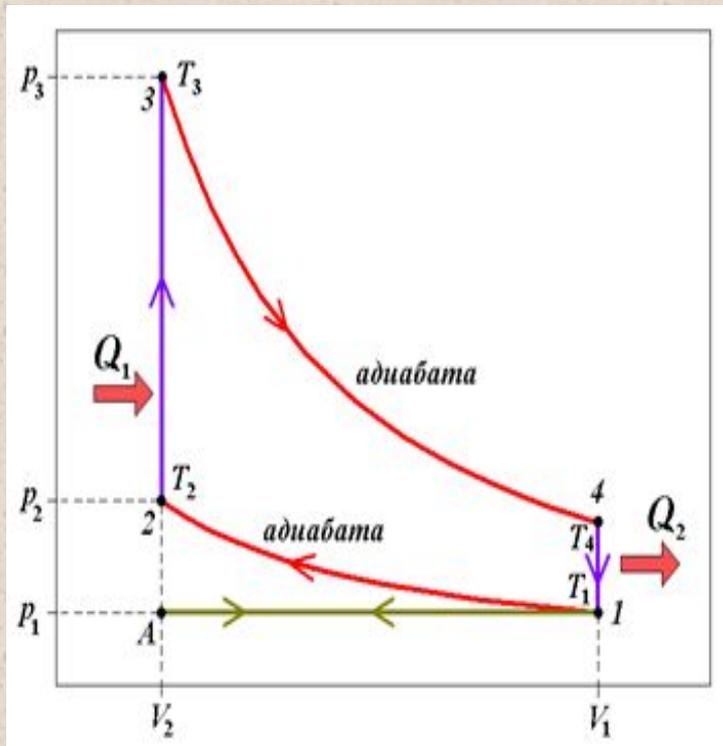
**Повышение КПД возможно только при повышении температуры нагревателя  $T_1$ .**

**Однако повышение  $T_1$  ограничено возможностями конструкционных материалов, из которых изготавливаются цилиндры, поршни и т.д.**

Задачей техники является создание циклов, близких по своим характеристикам к идеальным. Так как изотермический процесс – процесс медленный, то все реальные машины работают по циклам, где нет изотермических участков.

## Цикл Отто

*близок к циклу в двигателе внутреннего сгорания.*



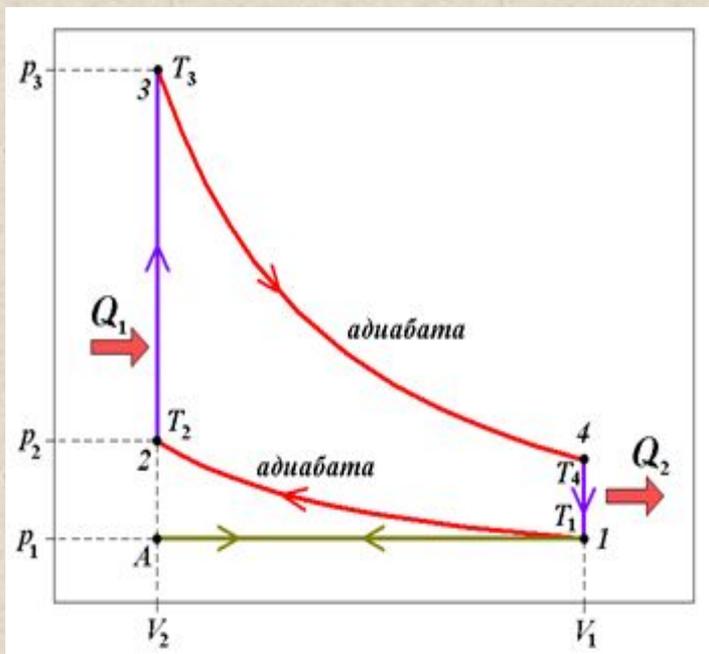
**Изобара А-1.** Первый такт цикла. При движении поршня в цилиндр всасывается горючая смесь. Приблизительно можно считать, что это происходит при атмосферном давлении.

**Адиабата 1-2.** Вторым такт цикла. Теплообмена со средой нет. Поршень движется в обратном направлении, адиабатно сжимая смесь от объема  $V_1$  до  $V_2$ . Давление повышается и температура растет от  $T_1$  до  $T_2$ .

**Изохора 2-3.** Начало третьего такта. В свече зажигания проскакивает искра, и горючая смесь взрывается: давление почти мгновенно возрастает до  $p_3$ , а объем еще не успевает измениться. Температура возрастает от  $T_2$  до  $T_3$  за счет тепла  $Q_1$  от сгорания горючей смеси. Работа не производится.

**Адиабата 3-4.** Продолжение третьего такта. Теплообмена со средой нет. Газ адиабатно расширяется до максимального объема  $V_1$ , температура и давление падают.

**Изохора 4-1.** Конец третьего такта. Открывается выпускной клапан, давление падает до атмосферного при постоянном объеме. Температура также уменьшается до  $T_1$ .



**Изобара 1-А.** Четвертый такт. Поршень выталкивает из цилиндра отработанные газы, система возвращается в начальное состояние. Так как участок А-1 проходится дважды в разных направлениях, соответствующие вклады в работу и теплоту сокращаются.

КПД цикла Отто меньше КПД цикла Карно:

$$\eta = \frac{T_3 - T_4}{T_3}$$

# Цикл Дизеля

**Изобара А-1.** При ходе поршня в цилиндр засасывается воздух при атмосферном давлении  $p_1$ , объем увеличивается от  $V_1$  до  $V_2$ .

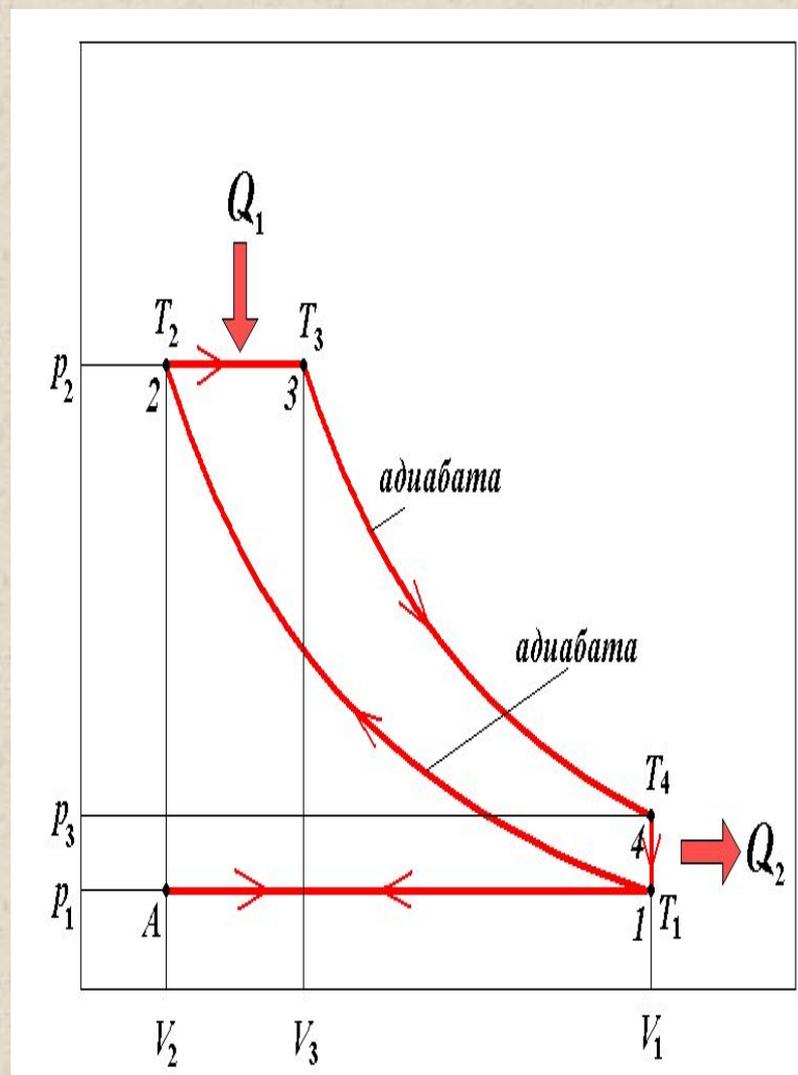
**Адиабата 1-2.** Воздух сжимается до давления  $p_2$ , температура газа увеличивается от  $T_1$  до  $T_2$ .

**Изобара 2-3.** В конце такта сжатия в цилиндр впрыскивается топливо, которое воспламеняется в горячем воздухе и сгорает, выделяется теплота  $Q_1$ . При этом объем газа возрастает  $V_2$  до  $V_3$ .

**Адиабата 3-4.** Объем газа увеличивается от  $V_3$  до  $V_1$ .

**Изохора 4-1.** В конце адиабатического расширения открывается выпускной клапан, давление падает до  $p_1$ , а теплота  $Q_2$  отдается окружающей среде.

**Изобара 1-А.** Отработанный газ вытесняется из цилиндра.



# Второй закон термодинамики

# Второй закон термодинамики

Основоположником второго закона термодинамики считается Сади Карно. В этом же направлении работали Клаузиус и Томсон (лорд Кельвин).

Они по сути отвечали на вопрос, нельзя ли построить периодически действующую тепловую машину без холодильника, так чтобы всю теплоту от нагревателя превращать в работу? (Такую машину называют *Perpetuum Mobile* второго рода.)



1796 - 1832

## Формулировки второго закона термодинамики

- **Постулат**: «Вечный двигатель второго рода невозможен».
- **Формулировка Карно**: «Коэффициент полезного действия идеальной тепловой машины определяется только температурой нагревателя и холодильника».
- **Формулировка Томсона**: «Невозможен циклический процесс, единственным результатом которого было бы производство работы за счет охлаждения нагревателя».
- **Формулировка Клаузиуса**: «Теплота не может самопроизвольно переходить от менее нагретого тела к более нагретому телу».

*Более строгая формулировка второго закона термодинамики содержит понятие энтропии (введенное Клаузиусом).*

# Энтропия

До сих пор для характеристики состояния термодинамической системы мы использовали внутреннюю энергию  $U$ . С ее помощью можно количественно определить изменение состояние системы за счет взаимодействия с окружающей средой.

Но если система изолирована, то ее полная энергия остается постоянной, хотя внутри это системы могут происходить разные процессы (переносы вещества и энергии, совершение работы и т.д.). Т.е. при неизменной величине энергии системы сама система может переходить из одного состояния в другое. Возникает необходимость в какой-то дополнительной физической величине, которая позволяла бы количественно различать разные состояния системы при одинаковой ее энергии.

Такую физическую величину ввел Р. Клаузиус и назвал ее **энтропия**.

1865 г.

**КПД любого двигателя меньше КПД двигателя, работающего на идеальном газе по обратимому циклу. Используя обе формулы для расчета КПД, можно записать**

$$\frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

**где знак равенства соответствует обратимому циклу; тогда для него**

$$\frac{|Q_2|}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1}$$

**Учитывая что  $Q_2 < 0$ , можно записать**

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

$$\sum \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

**т.е. алгебраическая сумма приведенных теплот для обратимого цикла равна нулю.**

В общем случае любое изменение состояния системы можно представить как результат бесконечно большого числа бесконечно малых изменений. Тогда последнее выражение можно записать более строго в виде интеграла по всему замкнутому циклу

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Но равенство нулю такого интеграла означает, что подынтегральное выражение является полным дифференциалом некоторой функции, которая является функцией состояния и эту функцию назвали *энтропией*:

$$dS \equiv \frac{\delta Q}{T}$$

$$[S] = \text{Дж/К}$$

Энтропия характеризует направление протекания самопроизвольных процессов в замкнутой термодинамической системе.

## **Энтропия обладает следующими свойствами.**

- Энтропия однозначна, т.е. любому состоянию системы присуще единственное значение энтропии.
- Энтропия аддитивна, т.е. энтропия системы равна сумме энтропии ее частей.
- При бесконечно малом изменении состояния системы

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

где  $\delta Q$  - теплота, полученная системой при температуре  $T$ .

Равенство соответствует обратимому, а неравенство – необратимому процессу.

- Значение энтропии можно определить только с точностью до некоторой постоянной  $S_0$ .

- Для обратимого процесса в замкнутой системе  $dS = 0$ , т.е.  $S = const$ . Для необратимого процесса в замкнутой системе  $dS > 0$ , т.е. энтропия увеличивается. Таким образом, для замкнутой системы

$$dS \geq 0$$

Так как реальные процессы необратимы, то можно утверждать, что все процессы в замкнутой системе ведут к увеличению ее энтропии. В состоянии термодинамического равновесия энтропия системы максимальна.

Поскольку энтропия неизменна в обратимых процессах и возрастает в необратимых процессах, энтропию можно рассматривать как меру необратимости термодинамических процессов.

Если система незамкнута, то изменение энтропии может быть любым.

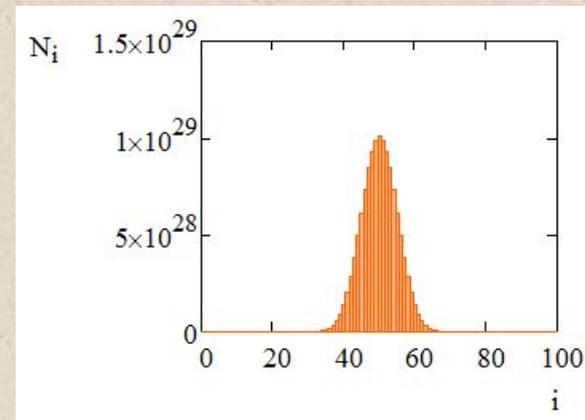
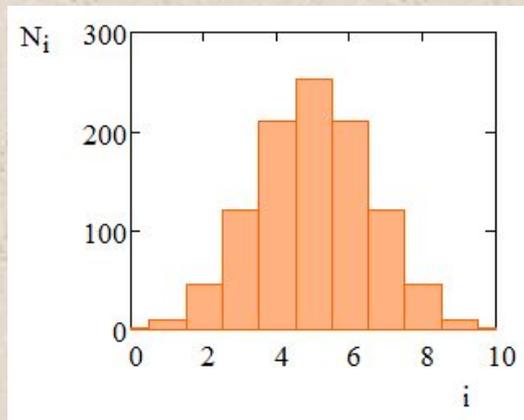
**Макросостояние термодинамической системы определяется значениями параметров  $p$ ,  $V$ ,  $T$ .**

**Число способов, т.е. число микросостояний, которыми реализуется данное макросостояние системы, называется *термодинамической вероятностью*  $W$ .**

Например, пусть в сосуде имеется  $N = 10$  частиц. Число способов, которыми можно осуществить макросостояние «В левой половине сосуда находится  $i$  частиц», можно рассчитать по формуле

$$W_i = \frac{N!}{i!(N-i)!}$$

Если рассчитать  $W_i$  для разных значений  $i$ , то можно получить следующее распределение, показанное на модели.



Существенно, что наиболее вероятным является равномерное распределение частиц в обеих половинках сосуда: по 5.

Можно увеличить число частиц до 100. Изменится острота распределения, но снова равномерное распределение наиболее вероятно.

Больцман связал величину энтропии с термодинамической вероятностью

$$S = k \ln W .$$

Это уравнение выражает статистическое толкование энтропии: увеличение энтропии изолированной системы связано с переходом этой системы из менее вероятного состояния в более вероятное.

***Формулировка Больцмана второго закона термодинамики:***

«В термодинамически изолированной системе наиболее вероятны процессы, сопровождающиеся возрастанием энтропии».

В изолированной системе энтропия не может уменьшаться. В частности, при переходе системы из неравновесного состояния в равновесное энтропия возрастает и в равновесном состоянии она достигает ***максимального*** значения.

***Равновесное состояние – наиболее вероятно.***

При абсолютном нуле температуры всякое тепловое движение прекращается, и все молекулы находятся в состоянии с наименьшей энергией. Поэтому есть только один способ реализовать такое состояние, т.е.  $W = 1$ , и тогда из уравнения  $S = k \ln W$  следует, что в этом состоянии  $S = 0$ .

***Третий закон термодинамики:***

«При стремлении температуры к абсолютному нулю энтропия системы также стремится к нулю».

# *Явления переноса*

- **Равновесное состояние в молекулярно-кинетической теории рассматривается как состояние полной хаотичности движения молекул.**
- **Любое неравновесное состояние всегда связано с нарушением полной хаотичности движения и с нарушением максвелловского распределения молекул по скоростям.**
- **Основной особенностью неравновесных состояний является стремление системы самопроизвольно переходить к равновесному состоянию.**
- **Переход системы в равновесное состояние всегда связан с направленным переносом массы, импульса и энергии.**

## ***Явления переноса:***

**диффузия – перенос массы;  
внутреннее трение (вязкость) – перенос импульса;  
теплопроводность – перенос энергии.**

**Эффективный диаметр  $\sigma$**  молекулы – это расстояние, на которое сближаются центры молекул при столкновении

$$\sigma \approx 10^{-10} \text{ м}$$

**Среднее число столкновений  $\langle z \rangle$**  молекулы – число столкновений молекулы за единицу времени при движении в однородном газе

$$\langle z \rangle = \sqrt{2} \pi \sigma^2 n \langle v \rangle$$

**Средняя длина свободного пробега  $\langle l \rangle$**  молекулы – расстояние, которое проходит молекула газа между двумя последовательными столкновениями

$$\langle l \rangle = \frac{\langle v \rangle}{\langle z \rangle} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 n}$$

$\langle v \rangle$  - средняя **относительная** скорость движения молекул;

$n$  – концентрация молекул газа;

$p$  – давление газа;

$T$  – температура газа.

$$\sigma \sim \frac{1}{T}$$

$$\langle l \rangle \sim T \qquad \langle l \rangle \sim \frac{1}{p}$$

# Диффузия –

*это обусловленное тепловым движением выравнивание концентраций в смеси нескольких веществ.*

Этот процесс наблюдается в газообразных, жидких и твердых средах.

При неоднородности концентрации  $n = n(x)$ .

Величина  $dn/dx$  называется градиентом концентрации, который характеризует быстроту изменения концентрации с расстоянием  $x$ .

Благодаря тепловому движению возникает поток молекул этой компоненты в направлении убывания концентрации:

$$j_N = -D \frac{dn}{dx}$$

где  $j_N$  – плотность потока частиц, т.е. число частиц, проходящих через  $1\text{ м}^2$  за  $1\text{ с}$ ;  $D$  – коэффициент диффузии.

Умножив обе части уравнения на массу одной молекулы, получим **закон Фика**

$$j_{mx} = -D \frac{d\rho}{dx}$$

где  $\rho$  - плотность газа.

Масса газа, перенесенного через поверхность площадью  $S$  за время  $t$

$$m = -D \frac{d\rho}{dx} St$$

Согласно кинетической теории газов

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle l \rangle$$

В наиболее общем случае, когда диффузия не является одномерной, т.е. концентрация диффундирующего вещества изменяется не только вдоль оси  $Ox$ , но и вдоль осей  $Oy$  и  $Oz$ , то

$$j_{my} = -D \frac{d\rho}{dy} \qquad j_{mz} = -D \frac{d\rho}{dz}$$

$$\vec{j}_m = -\text{grad } \rho$$

$$\vec{j}_m = i j_{mx} + j j_{my} + k j_{mz}$$

# Внутреннее трения (вязкость)

**Внешнее** трение возникает при относительном смещении двух твердых тел, находящихся в контакте.

**Внутреннее** трение возникает внутри газа (или жидкости), если слои газа движутся ламинарно с различными скоростями.

В потоке газа молекулы участвуют одновременно в двух движениях: хаотичном тепловом, средняя скорость которого  $\langle v \rangle$ , и упорядоченном движении со скоростью потока  $u$ . Причем  $u \ll \langle v \rangle$ .

**Внутреннее трение** – это свойство жидкостей и газов оказывать сопротивление перемещению одной их части относительно другой.

**Природа внутреннего трения в жидкостях и газах различна.**

- **В газах** вязкость возникает в результате непрерывного обмена молекулами между слоями вследствие хаотического теплового движения молекул.
- **В жидкостях** вязкость обусловлена межмолекулярным взаимодействием, что препятствует смещению одного слоя жидкости относительно другого.

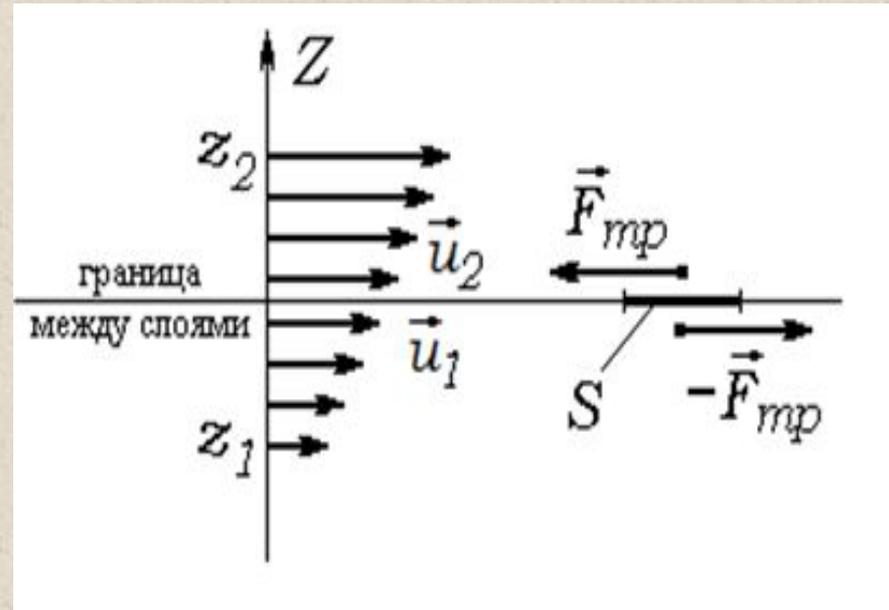
Пусть два слоя газа 1 и 2 движутся параллельно друг другу со скоростями  $u_1$  и  $u_2$ . Благодаря тепловому движению молекулы газа из слоя с большей скоростью  $u_2$  могут переходить в более медленный слой. При этом они переносят в этот слой импульс  $m_0 u_2$  своего упорядоченного движения. Сталкиваясь с молекулами слоя 1, эти молекулы увеличивают скорость упорядоченного движения частиц слоя 1. Происходит и противоположные переходы, которые приведут к замедлению частиц слоя с большей скоростью.

В результате возникает сила трения, направленная по касательной к поверхности соприкосновения слоев.

Здесь справедлив **закон Ньютона**:

$$j_p = \eta \left| \frac{du}{dz} \right|$$

$\eta$  – динамическая вязкость;  
 $du/dz$  – градиент скорости.



**Сила трения, действующая на площадь  $S$   
при ламинарном течении**

$$F_{\text{тр}} = \eta \left| \frac{du}{dz} \right| S$$

Можно показать, что  $\eta = \rho D$

$$\lambda = \eta C_v$$

**С повышением температуры вязкость жидкости уменьшается.**

# ***Теплопроводность –***

**это перенос тепла между телами или в пределах одного тела при наличии градиента температуры, вызванного какими-либо внешними условиями.**

**Молекулы в разных частях тела имеют разные средние значения кинетической энергии. Хаотическое тепловое движение молекул и их взаимодействие приводит к направленному переносу внутренней энергии, что способствует самопроизвольному выравниванию температуры по всему объему тела.**

**Теплопроводность – это один из трех методов передачи тепла. Два других – это конвекция и излучение.**

## **Закон теплопроводности Фурье:**

плотность теплового потока прямо пропорциональна градиенту температуры

$$j_Q = -\lambda \frac{dT}{dx}$$

$\lambda$  – коэффициент теплопроводности;

$dT/dx$  – градиент температуры вдоль оси  $x$ .

**Теплота переносится в сторону уменьшения температуры.**

Можно показать, что

$$\lambda = \frac{1}{3} C_v \rho \langle v \rangle \langle l \rangle$$

<i>Явление</i>	<i>Переносимая величина</i>	<i>Уравнение переноса</i>	<i>Формула для коэффициента переноса</i>
Диффузия	Масса	$dm = D \cdot \frac{d\rho}{dz} \cdot S \cdot dt$	$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle l \rangle$
Вязкость	Импульс	$dp = \eta \cdot \frac{du}{dz} \cdot S \cdot dt$	$\eta = \rho D$
Теплопроводность	Энергия в форме тепла	$dQ = \lambda \cdot \frac{dT}{dz} \cdot S \cdot dt$	$\lambda = \frac{1}{3} c_v \rho \langle v \rangle \langle l \rangle$

Сходство математических выражений для явлений переноса обусловлено общностью молекулярных механизмов, лежащих в основе явлений диффузии, внутреннего трения и теплопроводности.

Протекание этих процессов приближает систему к состоянию термодинамического равновесия.

Спасибо за внимание!