

Молекулярная физика и термодинамика

Физические основы молекулярно-кинетической теории (МКТ) газов

1. Основные положения МКТ и их опытное обоснование
2. Масса и размеры молекул. Постоянная Авогадро
3. Состояние системы. Внутренняя энергия системы
4. Основное уравнение МКТ идеального газа
5. Понятие температуры
6. Закон Авогадро. Закон Дальтона
7. Уравнение состояния идеального газа
8. Средняя квадратичная скорость движения молекул

1. Основные положения МКТ

1. Вещество имеет дискретную структуру, состоит из частиц, которые разделены промежутками.

2. Частицы находятся в непрерывном хаотическом движении.

3. Частицы взаимодействуют друг с другом. На дальних расстояниях преобладают силы притяжения, на близких – силы отталкивания.

2. Масса и размеры молекул

Относительной молекулярной массой (μ_r) называется отношение массы m_0 молекулы данного вещества к 1/12 части массы m_{0c} атома изотопа углерода ${}_6\text{C}^{12}$.

$$\mu_r = \frac{m_0}{\frac{1}{12} m_{0c}}$$

Моли различных веществ содержат одно и то же количество частиц, равное постоянной Авогадро $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.

Масса моля вещества носит название молярной массы (μ).

$$[\mu] = 1 \frac{\text{кг}}{\text{моль}}$$

$$\mu = \frac{m}{\nu}$$

Оценим массу молекулы воды (m_0)

$$m_0 = \frac{\mu}{N_A}$$

$$\mu = \mu_{H_2} + \mu_O = 2 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{моль}} + 16 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{моль}} = 18 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{моль}}$$

$$m_0 = \frac{\mu}{N_A} = \frac{18 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{моль}}}{6,02 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{моль}}} \approx 3 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$$

3. Состояние системы. Внутренняя энергия системы.

Равновесным состоянием системы называется такое состояние, при котором все параметры системы остаются при неизменных внешних условиях постоянными сколь угодно долго.

Если в различных точках системы параметр имеет различное значение – тогда состояние системы называется **неравновесным**.

Процесс, состоящий из непрерывной последовательности равновесных состояний, называется **равновесным**.

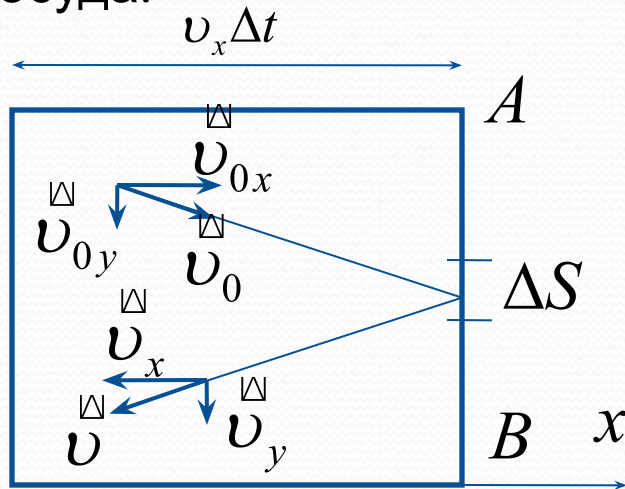
Внутренняя энергия тела состоит из:

- 1) кинетической энергии хаотического движения молекул
- 2) потенциальной энергии взаимодействия между молекулами
- 3) внутримолекулярной энергии

Внутренняя энергия является функцией состояния системы.

4. Основное уравнение МКТ

Идеальный газ – это достаточно разреженный газ, расстояния между молекулами газа во много раз превышают их размеры. Молекулы рассматриваются как очень маленькие твердые упругие шарики, силы притяжения между которыми отсутствуют, а силы отталкивания проявляются только при непосредственном столкновении друг с другом или с молекулами стенок сосуда.



1. будем полагать, что молекулы движутся только вдоль трех взаимно перпендикулярных направлений
2. все молекулы имеют одинаковую скорость

Число молекул, достигающих площадки ΔS :

$$N = \frac{1}{6} nV = \frac{1}{6} n v_x \Delta t \Delta S$$

Молекула при соударении со стенкой сообщает ей импульс:

$$F \Delta t = 2 m_0 v_x$$

Поскольку ударяется N молекул, то полный импульс будет равен:

$$F \Delta t = 2 m_0 v_x N$$

$$F \Delta t = 2 m_0 v_x \frac{1}{6} n v_x \Delta t \Delta S$$

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

$$P = \frac{1}{3} n m_0 \overline{v_x^2}$$

- Основное уравнение МКТ

Средняя кинетическая энергия поступательного движения молекулы:

$$\overline{E} = \frac{m_0 \overline{v^2}}{2}$$

тогда

$$P = \frac{2}{3} n \overline{E}$$

5. Температура

**Температура – мера
термодинамического равновесия тел.**

Температурная шкала Цельсия: $t = 0^\circ \rightarrow V_0$ $t = 100^\circ \rightarrow V$

**Температура – мера средней кинетической
энергии хаотического движения молекул.**

$$\frac{PV_\mu}{T} = R \text{ - Универсальная газовая постоянная}$$

$$R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

$$PV_\mu = RT \text{ - Уравнение Клайперона}$$

Из сравнения основного уравнения МКТ и уравнения Клайперона:

$$\frac{2}{3} n \bar{E} = \frac{RT}{V_{\mu}}$$

$$\bar{E} = \frac{3RT}{2V_{\mu}n}$$

$$\bar{E} = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T$$

$$k = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$$

- Постоянная Больцмана

$$\bar{E} = \frac{3}{2} kT$$

- кинетическая энергия

6. Закон Авогадро. Закон Дальтона

$$P = \frac{2}{3} n \bar{E}$$

$$\bar{E} = \frac{3}{2} kT$$

$$P = nkT$$

Закон Авогадро: при одинаковых давлениях и температурах концентрация молекул у всех газов одна и та же.

Если имеется смесь нескольких газов:

$$P = \sum_{i=1}^N P_i$$

P_i - давление, которое было бы в сосуде, если бы в нем находились только молекулы i -го газа – парциальное давление.

Закон Дальтона: давление смеси идеальных газов равно сумме парциальных давлений газов, образующих смесь.

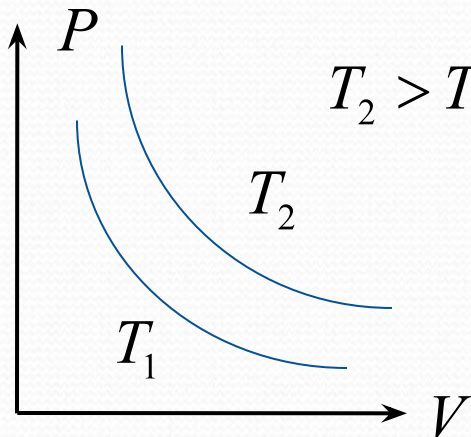
7. Уравнение состояния идеального газа

$$F(P, V, T) = 0$$

Соотношение, дающее связь между параметрами какого-либо тела, называется уравнением состояния этого тела.

1) Закон Бойля-Мариотта

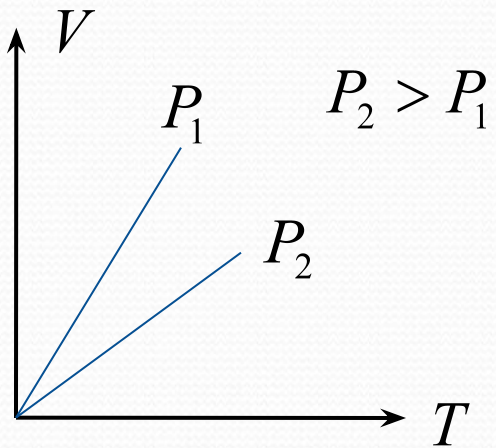
$$PV = \text{const} \quad (m = \text{const}; T = \text{const})$$



Изотермический
процесс

2) Закон Гей-Люссака

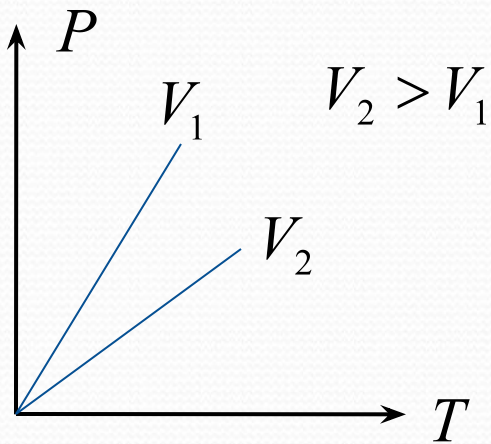
$$\frac{V}{T} = \text{const} \quad (m = \text{const}; P = \text{const})$$



Изобарический процесс

3) Закон Шарля

$$\frac{P}{T} = \text{const} \quad (m = \text{const}; V = \text{const})$$

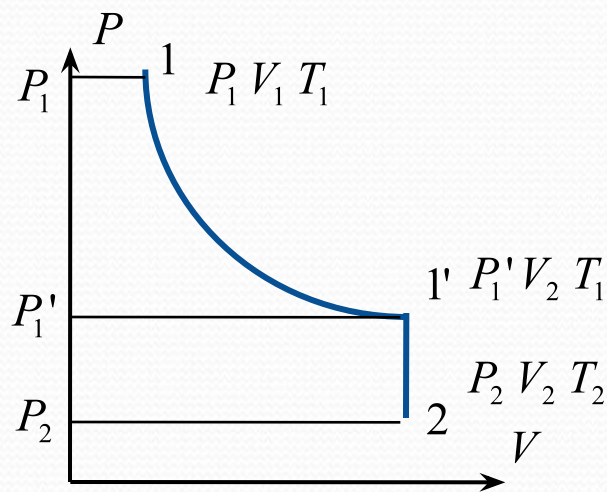


Изохорический процесс

Уравнение состояния идеального газа для случая, когда все три параметра изменяются.

$$1 \rightarrow 1': P_1 V_1 = P_1' V_2$$

$$1' \rightarrow 2: \frac{P_1'}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$



$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

- Объединенный
газовый закон

$$PV = \frac{m}{\mu} RT$$

- Уравнение состояния
идеального газа – уравнение
Клайперона-Менделеева

8. Средняя квадратичная скорость движения молекул

$$E = \frac{3}{2}kT$$

$$\overline{E} = \frac{m\overline{v^2}}{2}$$

$$\frac{3}{2}kT = \frac{m\overline{v^2}}{2}$$

$$\overline{v^2} = \frac{3kT}{m}$$

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

-средняя квадратичная
скорость движения молекул

m – масса одной молекулы

$$k = \frac{R}{N_A}$$

$$\overline{v^2} = \frac{3RT}{mN_A} = \frac{3RT}{\mu}$$

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}$$

1. Распределение молекул по скоростям
2. Экспериментальная проверка распределения Максвелла
3. Барометрическая формула
4. Распределение Больцмана
5. Опыты Перрена
6. Средняя длина свободного пробега. Число столкновений

1. Распределение молекул по скоростям

Закон Максвелла описывается некоторой функцией $f(v)$, называемой функцией распределения молекул по скоростям.

Функция $f(v)$ определяет относительное число молекул $\frac{dN(v)}{N}$,

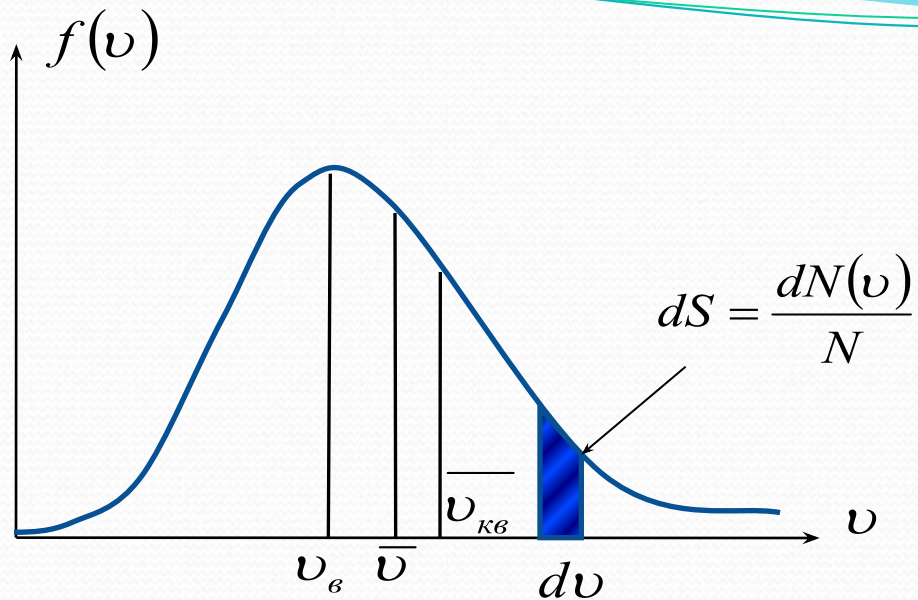
скорости которых лежат в интервале от v до $v+dv$, т.е.

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

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} \quad (1)$$

-Закон распределения молекул идеального газа по скоростям (распределение Максвелла)

где m_0 – масса молекулы, k – постоянная Больцмана



Относительное число
молекул $\frac{dN(v)}{N}$,

скорости которых лежат в интервале
от v до $v+dv$, находится как площадь
заштрихованной на рис. полоски

Найдем значение **наиболее вероятной скорости** v_B , продифференцировав выражение (1) по аргументу v и приравняв результат нулю.

$$\frac{df}{dv} = 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left[2ve^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} dv - v^2 \frac{m_0 2v}{2kT} e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} dv \right] = 0$$

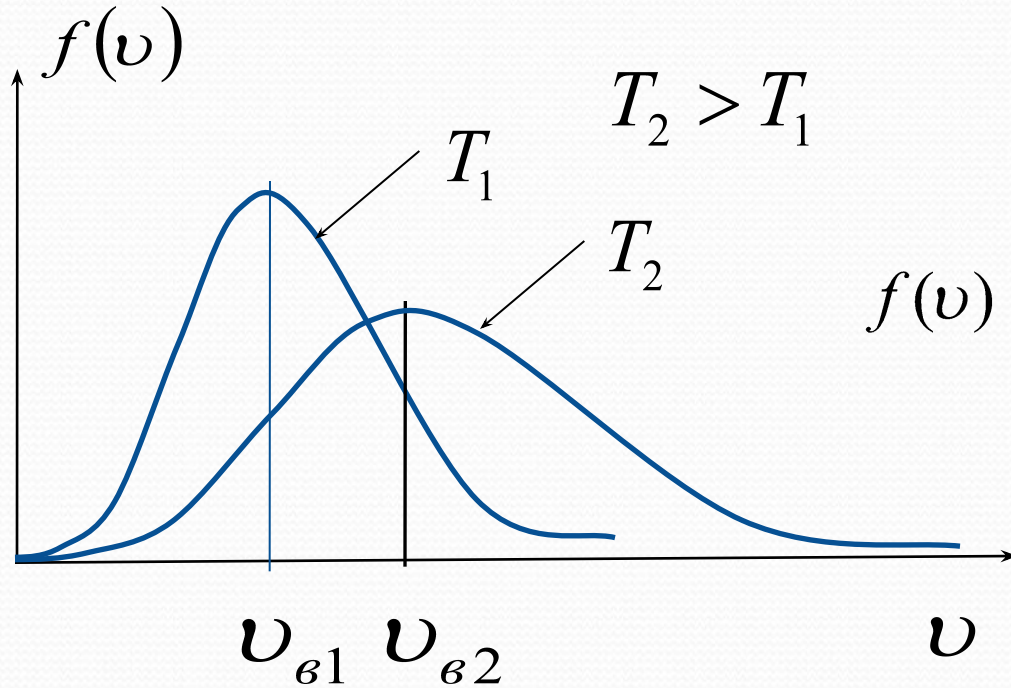
$$v_B = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}}$$

Т.к.

$$k = \frac{R}{N_A}$$



$$v_B = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}$$



$$f(v) \sim \sqrt{\frac{m_0}{T}} \sim \sqrt{\frac{\mu}{T}} \sim \sqrt{\frac{m}{T}}$$

где m_0 – масса одной молекулы, m – масса газа,
 μ – молярная масса

При повышении температуры площадь, ограниченная кривой,
 остаётся неизменной.

При прочих равных параметрах $m_1, m_{01}, \mu_1 > m_2, m_{02}, \mu_2$

Среднее значение скорости

 \bar{v}

Каждому интервалу Δv_i соответствует количество молекул ΔN_i

$$\Delta N_i = f(v)N\Delta v_i$$

$\sum v_i \Delta N_i$ - сумма значений скоростей всех N молекул.

$$\bar{v} = \frac{\sum v_i \Delta N_i}{N} = \frac{\sum v_i f(v)N\Delta v_i}{N} = \sum v_i f(v)\Delta v_i$$

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v f(v) dv$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}}$$

Средняя
арифметическая
скорость

Скорости, характеризующие состояние газа:

Наиболее вероятная скорость

$$v_{\text{в}} = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}}$$

$$v_{\text{в}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}$$

Средняя арифметическая скорость

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}}$$

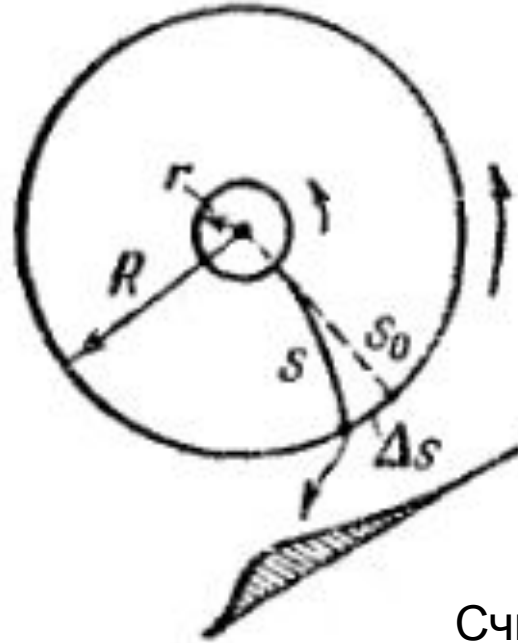
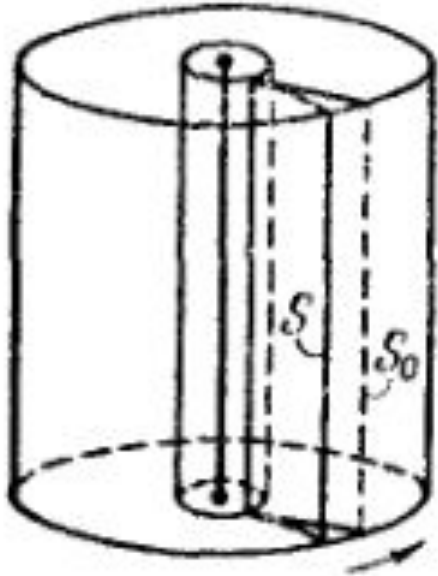
$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}$$

Средняя квадратичная скорость

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

$$\sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}$$

2. Экспериментальная проверка распределения Максвелла



Немецкий физик Штерн в 1920 г. экспериментально определил скорости молекул.

$$\Delta S = R\Delta\varphi$$

$$\Delta\varphi = \omega\Delta t$$

$$\Delta S = \omega R\Delta t$$

Считая $r \ll R$, можно положить

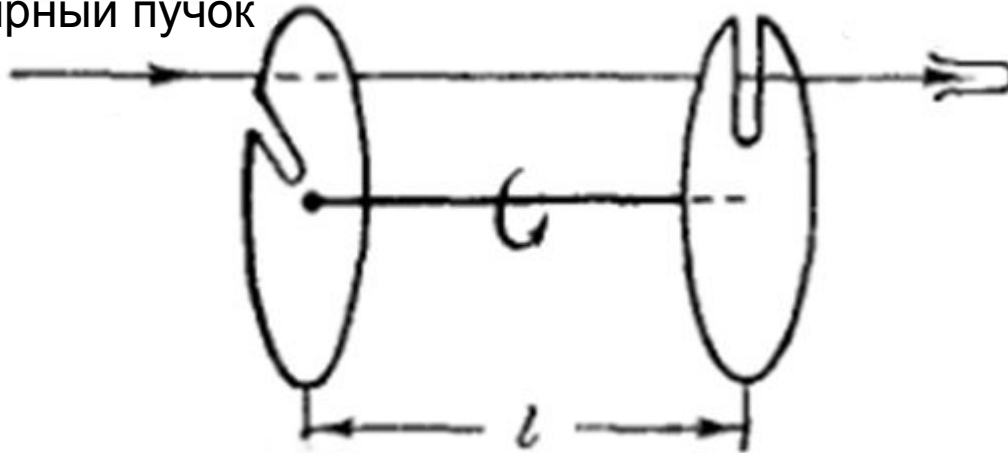
$$\Delta t = \frac{R}{v} \quad \text{тогда} \quad \Delta S = \frac{\omega R^2}{v} \quad \text{или}$$

$$v = \frac{\omega R^2}{\Delta S}$$

Измерив ΔS и ω , можно определить v

Опыт Ламмерта (1929 г.)

Молекулярный пучок



ловушка

t_1 – время за которое молекулы пролетают расстояние между дисками

$$\left(t_1 = \frac{l}{v} \right),$$

t_1 должно совпадать со временем t_2 , за которое диски повернутся на угол φ

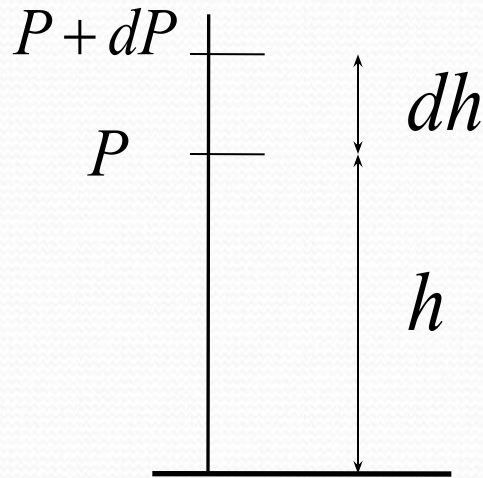
$$\left(t_2 = \frac{\varphi}{\omega} \right)$$

$$t_1 = t_2 \quad \Rightarrow \quad \frac{l}{v} = \frac{\varphi}{\omega} \quad \Rightarrow$$

$$v = \frac{l\omega}{\varphi}$$

3. Барометрическая формула

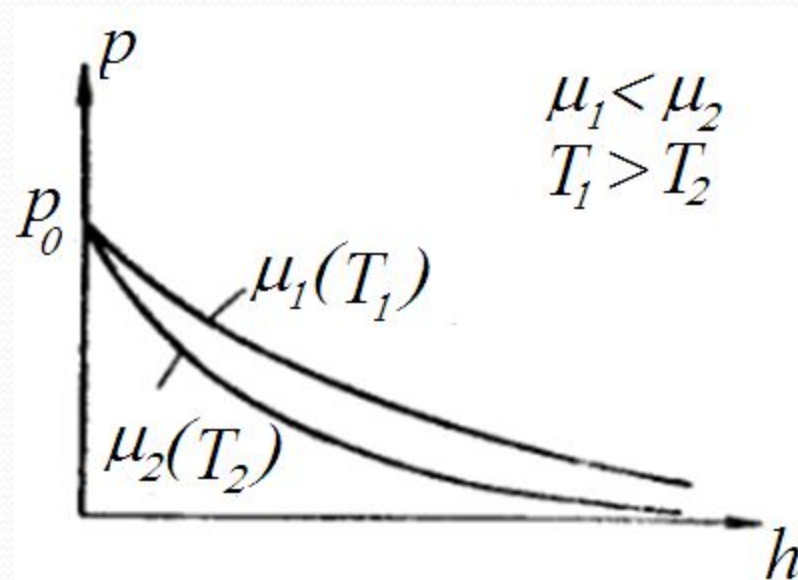
- Предположения: 1) поле тяготения однородно;
2) температура постоянна;
3) масса всех молекул одинакова.



$$P = P_0 e^{-\frac{\mu gh}{RT}}$$

- барометрическая формула

P_0 - давление на высоте h



4. Распределение Больцмана

Заменяя в барометрической формуле $P = nkT$

получим закон изменения числа молекул в единице объема с высотой

$$n = n_0 e^{-\frac{\mu gh}{RT}}$$

$$k = \frac{R}{N_A}; \quad m_0 = \frac{\mu}{N_A}$$

$$n = n_0 e^{-\frac{m_0 gh}{kT}}$$

$$E_p = m_0 gh$$

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

Распределение
Больцмана

Две тенденции распределения молекул по высоте: 1) притяжение молекул к Земле (чем больше m и меньше T); 2) тепловое движение стремится разбросать молекулы по высоте.

5. Опыты Перрена

Перрен (1909 г.) – опыты по определению числа Авогадро.

Рассмотрим слой, находящийся над дном кюветы на высоте h . Δh – толщина слоя.

Число частиц, попадающих в поле зрения микроскопа:

$$\Delta N = n(h) S \Delta h$$

Распределение молекул по высоте $n = n_0 e^{-\frac{m_0 g h}{kT}}$

$m_0 g = p$ – вес броуновской частицы

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

$$\Delta N_1 = n_0 e^{-\frac{p h_1}{kT}} S \Delta h$$

$$\ln \frac{\Delta N_1}{\Delta N_2} = \frac{p(h_2 - h_1)}{kT}$$

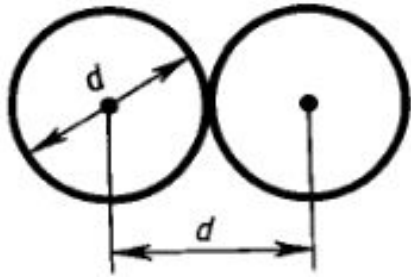


$$\Delta N_2 = n_0 e^{-\frac{p h_2}{kT}} S \Delta h$$

$$k = \frac{p(h_2 - h_1)}{T \cdot \ln \frac{\Delta N_1}{\Delta N_2}}$$

$$\frac{R}{k} = N_A$$

6. Средняя длина свободного пробега



Между двумя последовательными столкновениями молекулы проходят некоторый путь l , который называется длиной свободного пробега.

Минимальное расстояние, на которое сближаются при столкновении центры двух молекул, называется эффективным диаметром молекул d .

$$\bar{l} = \frac{\bar{v}}{\bar{z}}$$

- средняя скорость

- среднее число соударений за 1 с

$$\bar{z} = \sqrt{2} n \pi d^2 \bar{v}$$

$$\bar{l} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n}$$

$$\bar{l} = \frac{1}{\sqrt{2} \sigma n}$$

$$\sigma = \pi d^2$$

Эффективное сечение молекул

Явления переноса в термодинамически неравновесных системах

- Диффузия
- Теплопроводность
- Вязкость

К явлениям переноса относятся **теплопроводность** (обусловлена *переносом энергии*), **диффузия** (обусловлена *переносом массы*) и **внутреннее трение** (обусловлено *переносом импульса*).

1. Диффузия. Явление диффузии заключается в том, что происходит самопроизвольное проникновение и перемешивание частиц двух соприкасающихся газов, жидкостей и даже твердых тел; диффузия продолжается, пока существует градиент плотности.

С макроскопической точки зрения перенос массы вещества подчиняется **закону Фика**: масса вещества ΔM , переносимая за время Δt через площадку ΔS , прямо пропорциональна градиенту плотности $\Delta\rho/\Delta x$

$$\Delta M = -D \left(\frac{\Delta\rho}{\Delta x} \right) \Delta S \Delta t$$

$$[D] = \text{м}^2/\text{с}$$

D — коэффициент диффузии.

Знак минус показывает, что перенос массы происходит в направлении убывания плотности .

Согласно кинетической теории газов:

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

$\langle l \rangle$ - средняя длина свободного пробега

$\langle v \rangle$ - средняя скорость движения молекул,
 d – эффективный диаметр

n_0 – концентрация молекул.

2. Теплопроводность.

Перенос энергии в форме теплоты подчиняется **закону Фурье**:

Количество теплоты q , которое переносится в единицу времени через площадку S в направлении нормали к площадке, прямо пропорционально dT/dz — градиенту температуры.

$$q = -\chi \frac{dT}{dz} S$$

χ — коэффициент теплопроводности

$$[q] = \text{Дж/с}$$

$$[\chi] = \frac{\text{Дж}}{\text{м} \cdot \text{с} \cdot \text{град}}$$

Знак минус показывает, что при теплопроводности энергия переносится в направлении убывания температуры

$$\chi = \frac{1}{3} \rho \langle v \rangle \langle l \rangle c_V$$

ρ - плотность газа, c_V – удельная теплоемкость газа при постоянном объеме

3. Внутреннее трение (вязкость). Механизм возникновения внутреннего трения между параллельными слоями газа (жидкости), движущимися с различными скоростями, заключается в том, что из-за хаотического теплового движения происходит обмен молекулами между слоями, в результате чего импульс слоя, движущегося быстрее, уменьшается, а движущегося медленнее — увеличивается, что приводит к торможению слоя, движущегося быстрее, и ускорению слоя, движущегося медленнее.

Сила внутреннего трения между двумя слоями газа (жидкости) подчиняется **закону**

$$f = \eta \frac{du}{dz} S$$

Ньютона:

где η — коэффициент вязкости, du/dz — градиент скорости, показывающий быстроту изменения скорости в направлении z , перпендикулярном направлению движения слоев, S — площадь, на которую действует сила f .

Коэффициент вязкости вычисляется по формуле:

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

Физические основы термодинамики

1. Первое начало термодинамики.
2. Работа газа при изменении его объема.
3. Число степеней свободы молекулы. Закон равномерного распределения энергии по степеням свободы.
4. Теплоемкость идеального газа.
5. Адиабатический и политропический процессы.
6. Работа, совершаемая идеальным газом при различных процессах.

1. Первое начало термодинамики

Внутренняя энергия может изменяться за счет двух различных процессов:

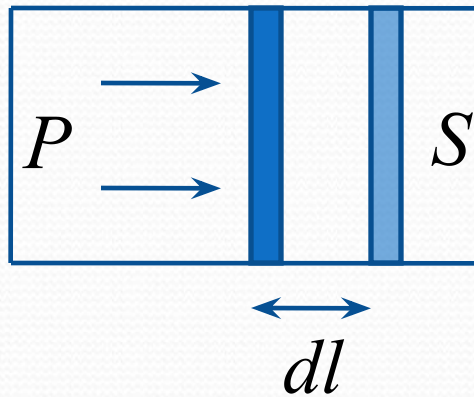
- 1) Совершения над телом работы A'
- 2) Сообщения телу количества теплоты Q путем теплопередачи

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad \text{Изменение внутренней энергии}$$

$$\boxed{Q = \Delta U + A} \quad \text{Первое начало термодинамики}$$

Теплота, передаваемая системе, расходуется на увеличение ее внутренней энергии и на совершение системой работы против внешних сил.

2. Работа газа при изменении его объема



Элементарная работа, совершаемая газом при перемещении поршня на расстояние dl

$$dA = Fdl \quad F = PS \quad dA = PSdl = PdV$$

$$dA = PdV$$

Элементарная работа

Полная работа A , совершаемая газом при изменении его объема от V_1 до V_2 находится путем интегрирования

$$A = \int_{V_1}^{V_2} PdV$$

3. Число степеней свободы молекулы

Средняя энергия поступательного движения молекулы:

$$\bar{E} = \frac{3}{2} kT$$

Числом степеней свободы механической системы называется количество независимых величин, с помощью которых может быть задано положение системы.

Средняя кинетическая энергия молекулы:

$$\bar{E} = \frac{i}{2} kT$$

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

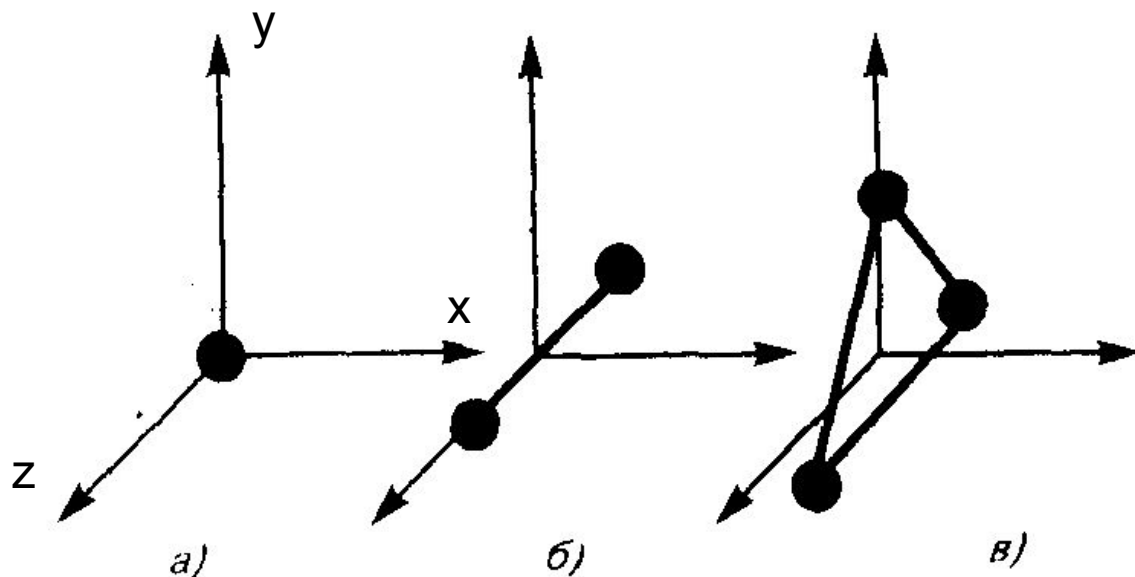
Внутренняя энергия 1 моля идеального газа:

$$U_{\mu} = N_A \bar{E} = \frac{i}{2} N_A kT = \frac{i}{2} RT$$

Внутренняя энергия произвольной массы газа:

$$U = \frac{m}{\mu} U_{\mu}$$

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



a) $i=3$

б) $i=5$

в) $i=6$

Ни одна из поступательных степеней свободы не имеет преимуществ перед другими, поэтому на каждую из них приходится в среднем одинаковая энергия, равная $\frac{1}{3}\bar{E}$

т.к. $\bar{E} = \frac{3}{2}kT$

$$E_1 = \frac{1}{3}\bar{E} = \frac{1}{2}kT$$

$$E_1 = \frac{1}{2}kT$$

4. Теплоемкость идеального газа

Теплоемкостью тела называется величина, равная количеству тепла, которое нужно сообщить телу, чтобы повысить его температуру на один градус.

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad [C] = \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$$

Удельной теплоемкостью вещества называется величина, равная количеству теплоты, необходимому для нагревания 1 кг вещества на 1 градус.

$$c = \frac{dQ}{m dT} \quad [c] = \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$$

$C_\mu = c\mu$ молярная теплоемкость вещества (теплоемкость одного моля)

$$V = \text{const} \quad dV = 0 \quad A = 0 \quad dQ_V = dU_\mu \quad C_V = \frac{dQ_V}{dT} = \frac{dU_\mu}{dT}$$

$$U_\mu = \frac{i}{2} RT$$

$$C_V = \frac{i}{2} R$$

молярная теплоемкость при постоянном объеме

При нагревании газа **при постоянном давлении** его объем изменяется, сообщаемое газу количество теплоты идет не только на увеличение его внутренней энергии, но и на совершение работы.

$$P = const$$

$$dQ_P = dU_\mu + PdV_\mu$$

$$C_p = \frac{dQ_P}{dT} = \frac{dU_\mu}{dT} + P \left(\frac{dV_\mu}{dT} \right)_P \quad \frac{dU_\mu}{dT} = C_V$$

$$C_p = C_V + P \left(\frac{dV_\mu}{dT} \right)_P \quad PV_\mu = RT \quad PdV_\mu = RdT \quad P \frac{dV_\mu}{dT} = R$$

$$C_p = C_V + R$$

Уравнение Майера

$$C_V = \frac{i}{2} R$$

$$C_P = \frac{i}{2} R + R$$

$$C_P = \frac{i+2}{2} R$$

молярная
теплоемкость
при постоянном
давлении

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{i+2}{i}$$

показатель адиабаты

5. Адиабатический процесс

Адиабатическим называется процесс, протекающий без теплообмена с внешней средой.

$$dQ = dU + PdV \quad dU = \frac{m}{\mu} C_V dT \quad dQ = 0$$

$$\frac{m}{\mu} C_V dT + PdV = 0 \quad (1)$$

$$PV = \frac{m}{\mu} RT \quad PdV + VdP = \frac{m}{\mu} R dT \quad dT = \frac{PdV + VdP}{\frac{m}{\mu} R} \quad \text{Подставляя}$$

м в (1)

$$\frac{m}{\mu} C_V \frac{PdV + VdP}{\frac{m}{\mu} R} + PdV = 0 \quad \frac{PdV + VdP}{PdV} = -\frac{R}{C_V} \quad C_P = C_V + R$$

$$1 + \frac{VdP}{PdV} = -\frac{C_P - C_V}{C_V} \quad \frac{VdP}{PdV} = -\gamma \quad \frac{dP}{P} = -\gamma \frac{dV}{V}$$

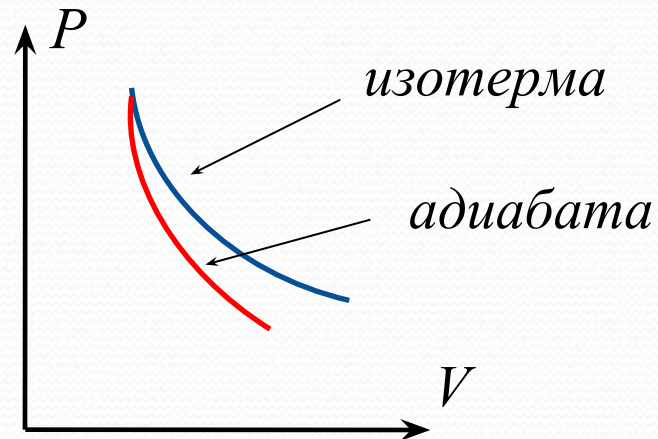
интегрируем это уравнение

$$\ln P + \gamma \ln V = \text{const}$$

$$PV^\gamma = \text{const}$$

Уравнение адиабаты. Уравнение Пуассона.

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



Политропическим называется такой процесс, при котором давление и объем идеального газа связаны соотношением:

$$PV^n = const$$

$$TV^{n-1} = const$$

n – может принимать любые значения

$n = 0$ Изобарический процесс

$n = 1$ Изотермический процесс

$n = \gamma$ Адиабатический
процесс

$n = \pm\infty$ Изохорический процесс

6. Работа, совершаемая идеальным газом при различных процессах

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad PV^n = P_1 V_1^n \quad P = \frac{P_1 V_1^n}{V^n}$$

$$A_{12} = P_1 V_1^n \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^n}$$

Рассмотрим
случай

$$n \neq 1$$

$$\int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^n} = \frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{V_1^{n-1}} - \frac{1}{V_2^{n-1}} \right)$$

$$A_{12} = \frac{P_1 V_1^n}{n-1} \left(\frac{1}{V_1^{n-1}} - \frac{1}{V_2^{n-1}} \right)$$

$$A_{12} = \frac{P_1 V_1}{n-1} \left(1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \right)$$

$$A_{12} = \frac{m}{\mu} \frac{RT_1}{n-1} \left(1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \right)$$

Работа, совершаемая идеальным газом при любом политропическом процессе, кроме изотермического ($n=1$)

Для адиабатического
процесса:

$$n = \gamma$$

$$A_{12} = \frac{m}{\mu} \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left(1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right)$$

Для изотермического процесса: $n=1$

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad P = \frac{m}{\mu} \frac{RT}{V} \quad A_{12} = \frac{m}{\mu} RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$A_{12} = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Работа, совершаемая газом при
изотермическом процессе

При изобарическом
процессе:

$$A_{12} = p(V_2 - V_1)$$

При изохорическом
процессе:

$$A_{12} = 0$$

Реальные газы

1. Отклонение газов от идеальности
2. Уравнение Ван-дер-Ваальса
3. Экспериментальные изотермы

1. Отклонение газов от идеальности

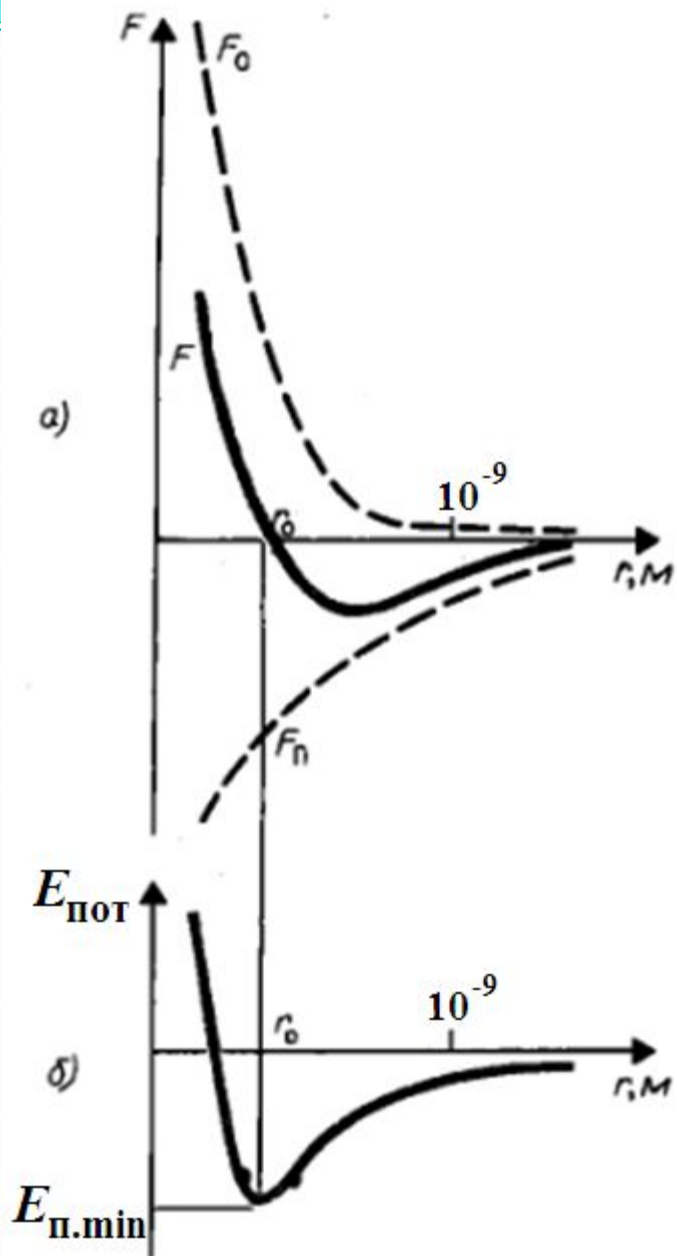
Поведение идеальных газов описывается уравнением:

$$pV = \frac{m}{\mu} RT$$

F_0 - сила отталкивания; F_n - сила притяжения; F - результирующая сила

При рассмотрении реальных газов необходимо учитывать:

1. Взаимодействие молекул
2. Объем молекул



$$dA = -dE_n$$

Критерием различных агрегатных состояний

вещества является соотношение величин $E_{n.min}$ и kT

$E_{n.min}$ - наименьшая потенциальная энергия взаимодействия молекул – определяет работу против сил притяжения, необходимую для того, чтобы разъединить молекулы, находящиеся в равновесии ($r=r_0$);

kT – определяет порядок средней кинетической энергии хаотического теплового движения молекул.

1. Если $E_{n.min} \ll kT$, то вещество находится в газообразном состоянии
2. Если $E_{n.min} \gg kT$, то вещество находится в твердом состоянии
3. Если $E_{n.min} \approx kT$, то вещество находится в жидком состоянии

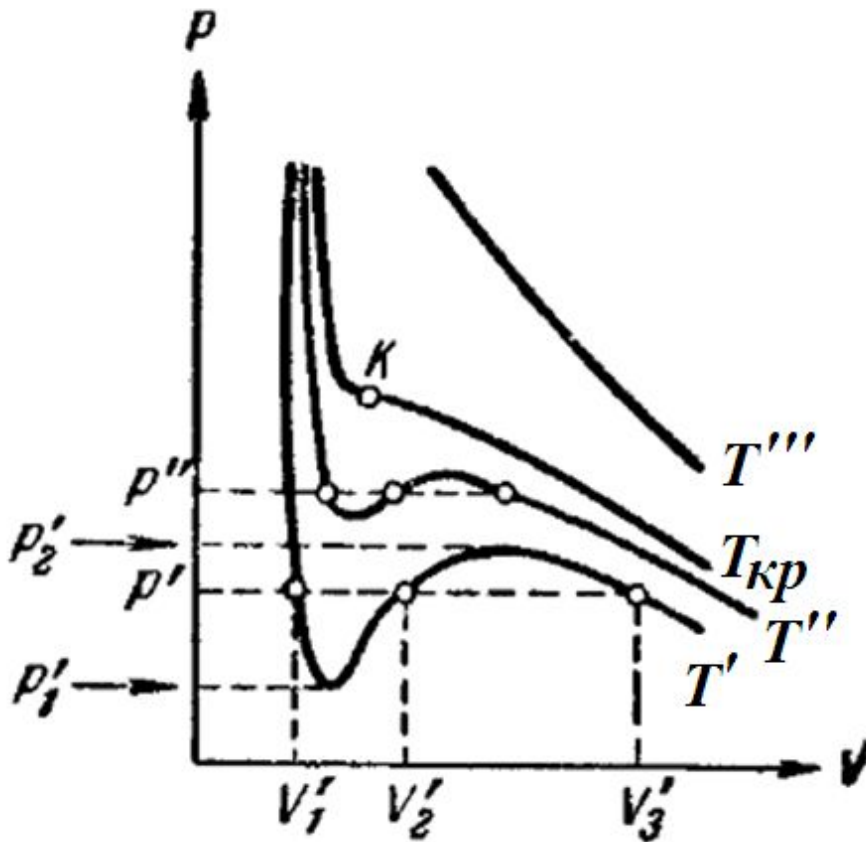
2. Уравнение Ван-дер-Ваальса – уравнение состояния реального газа

$$\left(P + \frac{a}{V_{\mu}^2} \right) (V_{\mu} - b) = RT$$

$$p' = \frac{a}{V_{\mu}^2} \quad \text{- дополнительное давление}$$

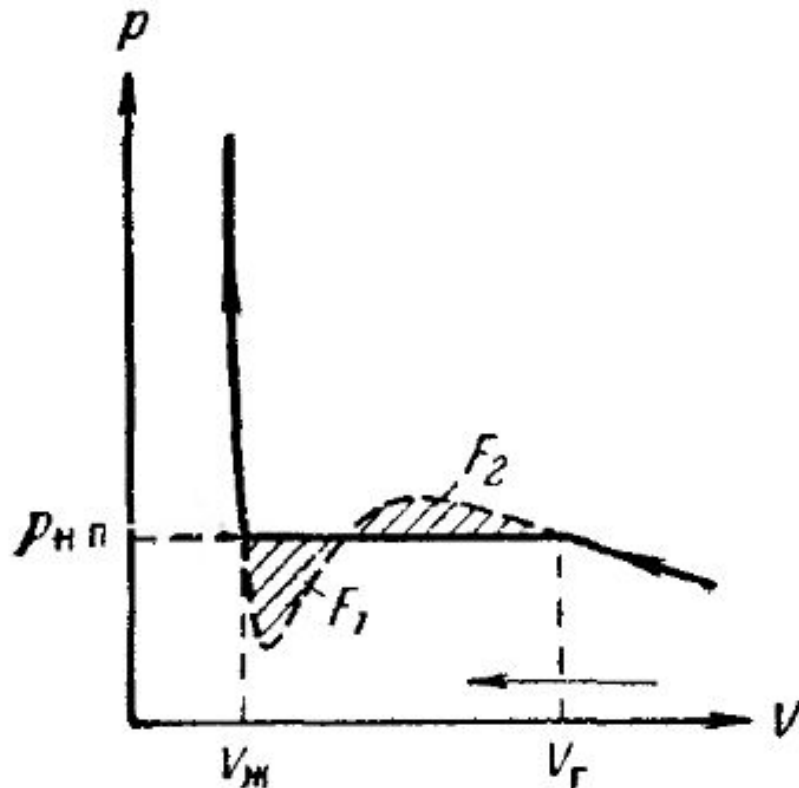
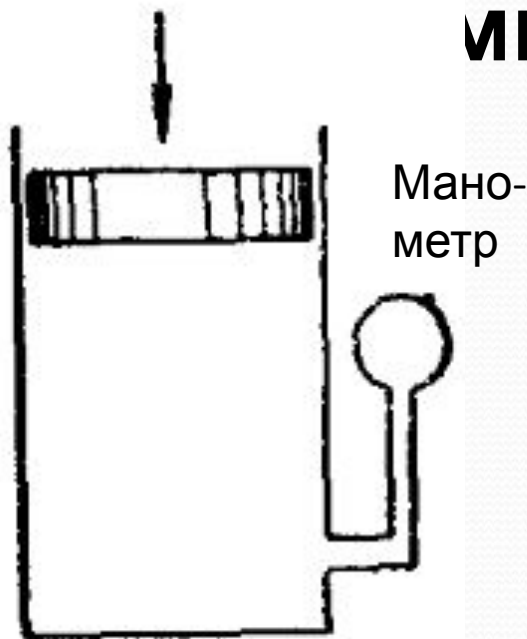
$$[a] = \frac{\text{Н} \cdot \text{м}^4}{\text{кмоль}^2} \quad [b] = \frac{\text{м}^3}{\text{кмоль}}$$

Начиная с определенной, своей для каждого вещества температуры $T_{кр}$ при любом давлении вещественным остается только одно решение уравнения. Температура $T_{кр}$ называется критической.



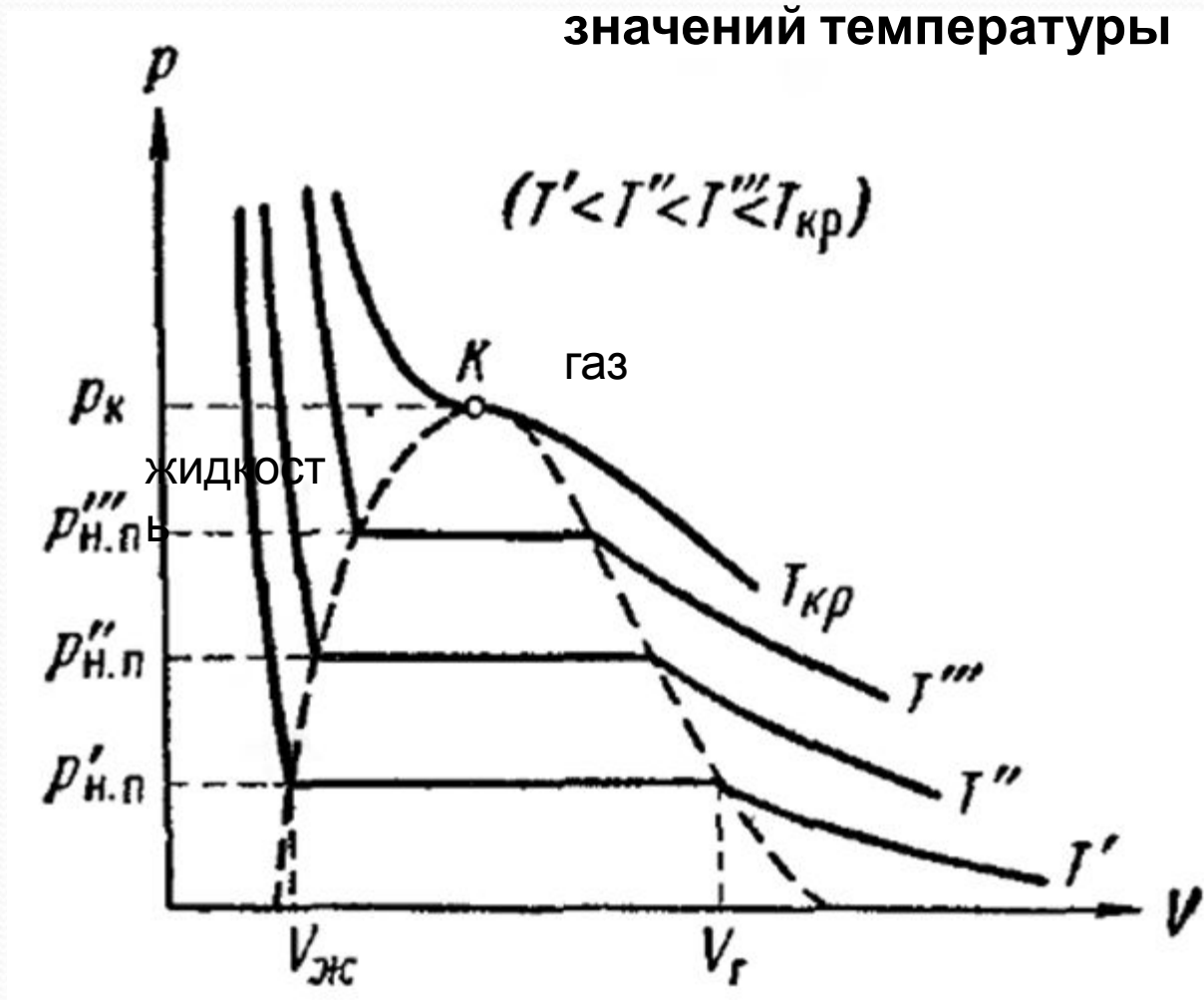
3. Экспериментальные


МЫ



Газ (или пар), находящийся в равновесии со своей жидкостью, называется насыщенным паром. Давление, при котором может существовать равновесие при данной температуре, называется давлением (или упругостью) насыщенного пара.

Экспериментальные изотермы для нескольких значений температуры



- 
- 1. Внутренняя энергия реального газа**
 - 2. Эффект Джоуля-Томсона**
 - 3. Ожижение газов**

1. Внутренняя энергия реального

газа Внутренняя энергия реального газа $U = E_k + E_p$

E_k - кинетическая энергия движения молекул;

E_p - взаимная потенциальная энергия молекул

Кинетическая энергия молекул, содержащихся в моле газа равна: $E_k = c_V T$

$dA = p_i dV_\mu$ Работа против внутренних сил идет на увеличение потенциальной энергии системы

p_i - внутреннее давление

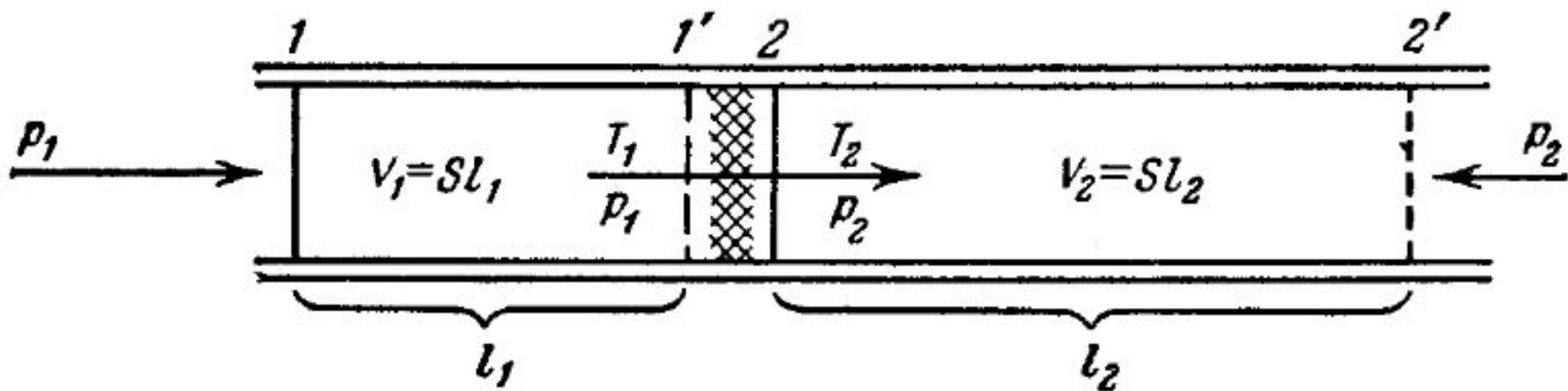
$dE_p = p_i dV_\mu = \frac{a}{V_\mu^2} dV_\mu$ Интегрируем: $E_p = -\frac{a}{V_\mu}$

$U_\mu = c_V T - \frac{a}{V_\mu}$ - Внутренняя энергия реального газа

2. Эффект Джоуля-

Томсона

Пропуская газ по теплоизолированной трубке с пористой перегородкой, Джоуль и Томсон обнаружили, что при расширении, которым сопровождается прохождение газа через перегородку, температура его несколько изменяется. В зависимости от начальных давления и температуры изменение температуры ΔT имеет тот или иной знак и, в частности, может оказаться равным нулю. Это явление получило название эффекта Джоуля-Томсона.



При адиабатическом расширении газа: $U_2 - U_1 = A'$

Работа совершаемая над порцией газа :

$$A' = p_1 S l_1 - p_2 S l_2 \quad A' = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

$$U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2 \Rightarrow U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2$$

$U + pV$ - **энтальпия** – величина, которая сохраняется в условиях опыта Джоуля-Томсона

После расширения газ можно считать идеальным.

Расчет для моля газа $p_2 V_2 = RT_2$ $U_2 = c_V T_2$

Из уравнения Ван дер Ваальса для газа до расширения:

$$\left(p_1 + \frac{a}{V_1^2} \right) (V_1 - b) = RT_1 \rightarrow p_1 + \frac{a}{V_1^2} = \frac{RT_1}{V_1 - b} \rightarrow$$

$$p_1 = \frac{RT_1}{V_1 - b} - \frac{a}{V_1^2} \quad p_1 V_1 = \left(\frac{RT_1}{V_1 - b} - \frac{a}{V_1^2} \right) V_1$$

Внутренняя энергия до расширения: $U_1 = c_V T_1 - \frac{a}{V_1}$

Подставив в (*), получим:

$$c_V T_1 - \frac{a}{V_1} + \left(\frac{RT_1}{V_1 - b} - \frac{a}{V_1^2} \right) V_1 = c_V T_2 + RT_2$$

$$c_V T_1 - \frac{a}{V_1} + \frac{RT_1 V_1}{V_1 - b} - \frac{a}{V_1} = c_V T_2 + RT_2$$

Преобразуем третье слагаемое:

$$\frac{RT_1 V_1}{V_1 - b} = \frac{RT_1(V_1 - b + b)}{V_1 - b} = \frac{RT_1(V_1 - b) + RT_1 b}{V_1 - b} = RT_1 + \frac{RT_1 b}{V_1 - b}$$

ПОДСТАВИМ

$$c_V T_1 - \frac{a}{V_1} + RT_1 + \frac{RT_1 b}{V_1 - b} - \frac{a}{V_1} = c_V T_2 + RT_2$$

Преобразуем:

$$(c_V + R)T_1 + \frac{RT_1 b}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1} = (c_V + R)T_2$$

$$(c_V + R)(T_2 - T_1) = \frac{RT_1 b}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1} \quad \longrightarrow \quad \Delta T = \frac{1}{(c_V + R)} \left(\frac{RT_1 b}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1} \right)$$

Знак ΔT определяется знаком выражения в скобках

$$\Delta T = 0 \text{ при } \frac{RT_1 b}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1} = 0$$

$$\frac{RT_1 b}{V_1 - b} = \frac{2a}{V_1} \quad \rightarrow$$

$$\rightarrow 2a(V_1 - b) = V_1 RT_1 b$$

$$T_1 = \frac{2a(V_1 - b)}{V_1 R b} = \frac{2a}{R b} \left(1 - \frac{b}{V_1} \right)$$

$$\text{При } V_1 = b \quad T_1 = 0$$

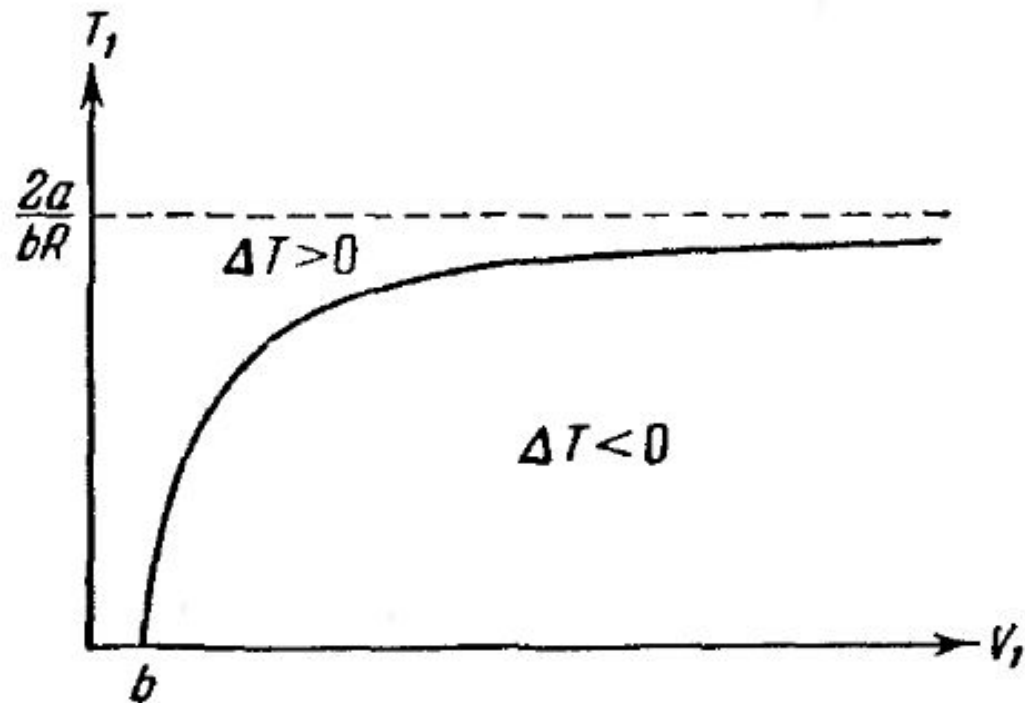
$$\text{При } V_1 \rightarrow \infty \quad T_1 = \frac{2a}{R b}$$

$$\text{При } T_1 > \frac{2a}{bR}$$

- эффект всегда отрицательный

$$\text{При } T_1 < \frac{2a}{bR}$$

- эффект положительный только при большом начальном объеме



После расширения газ можно считать идеальным.

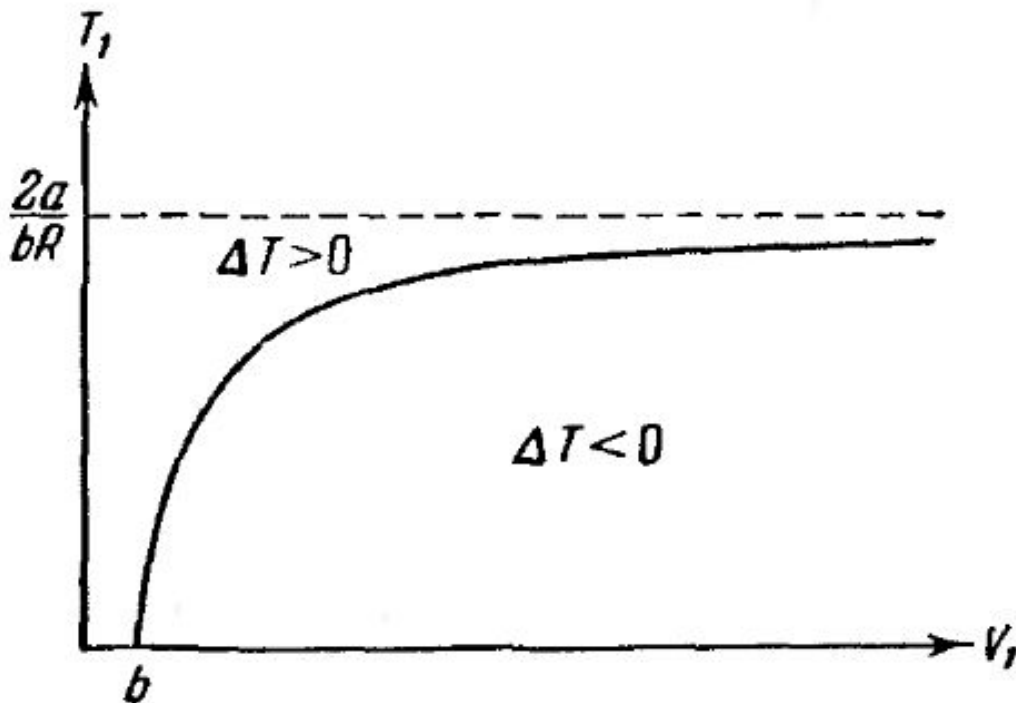
$$\Delta T = \frac{1}{(c_V + R)} \left(\frac{RT_1 b}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1} \right)$$

Знак ΔT определяется знаком выражения в скобках

$\Delta T = 0$ при

$$\frac{RT_1 b}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1} = 0 \rightarrow$$

$$T_1 = \frac{2a}{Rb} \left(1 - \frac{b}{V_1} \right)$$



При $T_1 > \frac{2a}{bR}$ - эффект всегда отрицательный

При $T_1 < \frac{2a}{bR}$ - эффект положительный только при большом начальном объеме

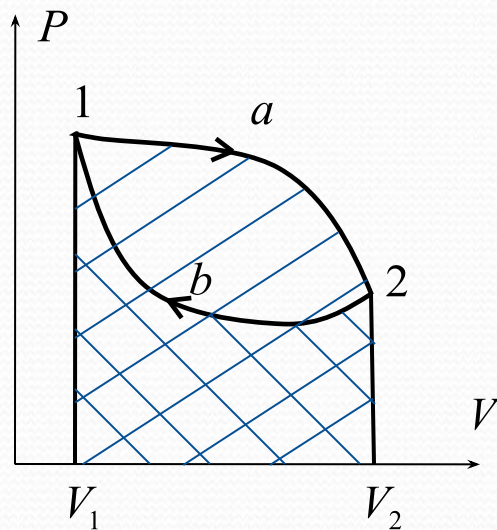
1. Обратимые и необратимые процессы. Коэффициент полезного действия тепловой машины.
2. Второе начало термодинамики.
3. Цикл Карно. Коэффициент полезного действия цикла Карно для идеального газа.

1. Обратимые и необратимые процессы. Коэффициент полезного действия тепловой машины

Обратимым процессом называется такой процесс, который может быть проведен в обратном направлении таким образом, что система будет проходить через те же состояния, что и при прямом ходе, но в обратной последовательности.

Только равновесный процесс может быть обратимым.

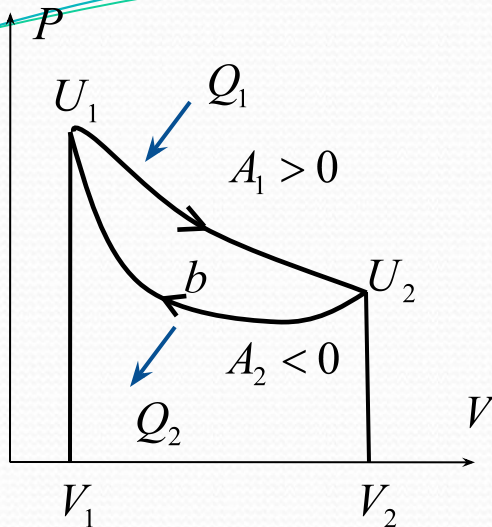
Круговым процессом (или циклом) называется такой процесс, при котором система после ряда изменений возвращается в исходное состояние.



Работа, совершаемая при круговом процессе, численно равна площади, охватываемой кривой.

1) При расширении газ получает тепло

$$Q_1 = U_2 - U_1 + A_1$$



2) При сжатии от него отнимается тепло

$$-Q_2 = U_1 - U_2 + A_2$$

Складываем эти уравнения:

$$Q_1 - Q_2 = A_1 + A_2$$

$$A = Q_1 - Q_2$$

- полная работа,
совершаемая за цикл

Тепловой машиной называется периодически действующий двигатель, совершающий работу за счет получаемого извне тепла.

Начало термодинамики: невозможен вечный двигатель первого рода, т. е. периодически действующий двигатель, совершающий работу в большем количестве, чем получаемая им извне энергия.

КПД определяется как отношение совершаемой за цикл работы к получаемому за цикл теплу

$$\eta = \frac{A}{Q_1}$$

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