

Лекция 10. Статистический и термодинамический методы описания макроскопических тел.

Термодинамическая система.

Термодинамические состояния.

Обратимые и необратимые термодинамические процессы.

Внутренняя энергия и температура термодинамической системы.

Теплота и работа.

Адиабатически изолированная система.

Первое начало термодинамики.

Все что видим мы - видимость только
одна

Ибо тайная сущность вещей не видна

Омар Хайям

Видимость сущности – в противоположном

Гегель

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 **параметрами состояния**: *давление P , температура T , объём V и т. д.* Связь между P , T , V специфична для каждого тела и называется ***уравнением состояния***.

Любой параметр, имеющий *определённое* значение для каждого равновесного состояния, является ***функцией состояния системы***. ***Функция состояния не зависит от предьстории.***

Равновесная система - такая система, параметры состояния которой одинаковы во всех точках системы и не изменяются со временем

*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.

Атомная единица массы (а.е.м.) – ($m_{\text{ед}}$) – единица массы, равная 1/12 массы изотопа углерода C^{12} – m_{C} :

$$m_{\text{ед}} = (1/12)m_{\text{C}} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг.}$$

Атомная масса химического элемента (атомный вес) A ,

есть отношение массы атома этого элемента m_A к 1/12 массы изотопа углерода C^{12}

$$A = \frac{m_A (\text{масса атома элемента})}{m_{\text{ед}} (1/12 \text{ массы атома углерода})}$$

(атомная масса – безразмерная величина).

Молекулярная масса (молекулярный вес):

$$M = \frac{m_M \text{ (масса молекулы)}}{m_{\text{ед}}}$$

$$m_A = A m_{\text{ед}} \qquad m_M = M m_{\text{ед}}$$

1 моль – количество специфицированных структурных единиц вещества, *равное его молекулярной массе в граммах*

В одном моле различных веществ содержится молекул (**число Авогадро**).

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$$

Моли любых газов, при одинаковых температуре и давлении, занимают одинаковые объемы. При нормальных условиях **объем моля равен:**

$$V_\mu = 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль}.$$

Число молекул идеального газа, содержащихся в 1 м³ при нормальных условиях, называется числом Лошмидта:

$$N_L = P_0 / kT_0 = 2,68 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$$

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

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

Под **идеальным газом** понимают газ, для которого:

1) радиус взаимодействия двух молекул много меньше среднего расстояния между ними

(молекулы взаимодействуют только при столкновении);

2) столкновения молекул между собой и со стенками сосуда – абсолютно упругие

(выполняются законы сохранения энергии и импульса);

3) объем всех молекул газа много меньше объема, занятого газом.

Давление - P

Ещё в XVIII веке Даниил Бернулли предположил, что *давление* газа – есть следствие *столкновения* газовых молекул *со стенками* сосуда.

Именно давление чаще всего является единственным сигналом присутствия газа.



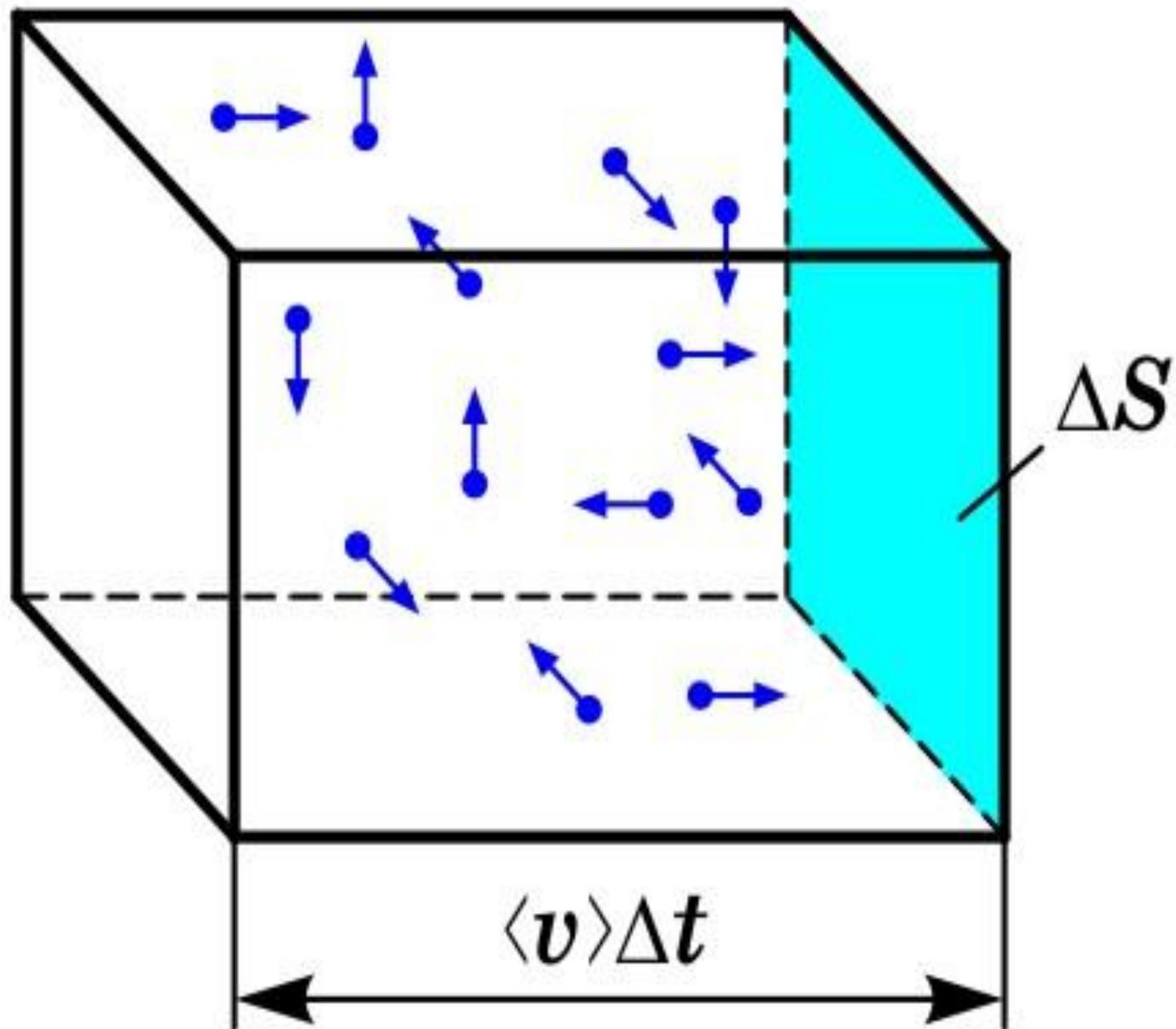
Находящиеся под давлением газ или жидкость действуют с некоторой силой на любую поверхность, ограничивающую их объем.

Сила давления действует по нормали к ограничивающей объем поверхности.

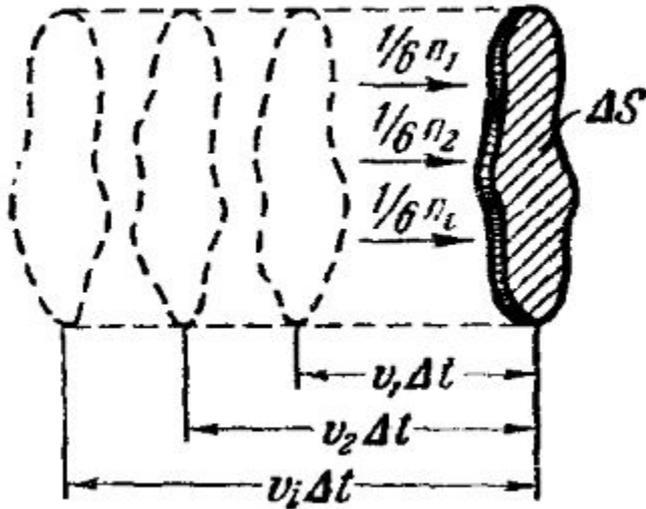
Давление на поверхность равно:

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

где ΔF – сила, действующая на поверхность площадью ΔS .



Число ударов молекул о стенку.



Для молекул, имеющих скорость v_i

$$\text{за время } \Delta t \quad \Delta N_i = \frac{1}{6} n_i v_i \Delta S \Delta t.$$

полное число ударов молекул любых скоростей

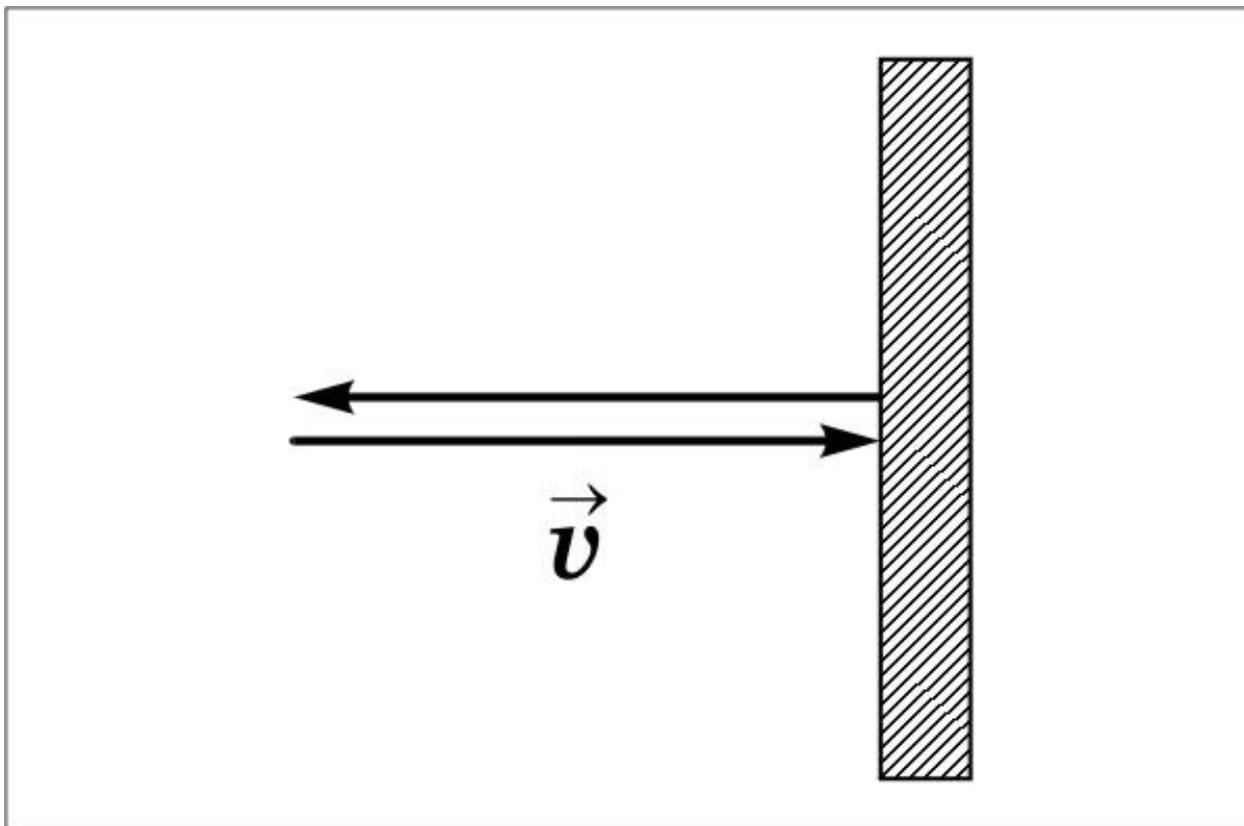
$$\Delta N = \sum \Delta N_i = \frac{1}{6} \Delta S \Delta t \sum n_i v_i.$$

Заменяя $\sum n_i v_i$ через $n\bar{v}$, получим: $\frac{\Delta N}{\Delta S \Delta t} = \frac{1}{6} n\bar{v}$

Физика 2020, Чуев

$$\bar{v} = \frac{1}{6} n \langle v \rangle,$$

Изменение импульса молекулы при ударе о стенку



$$m_0 v_x - (-m_0 v_x) = 2m_0 v_x$$

Давление газа на стенку

$$\Delta p = p_2 - p_1 = m v - (-m v) = 2m v.$$

Импульс, передаваемый стенке i -ой группой молекул за 1 с на 1 м^2

$$p_i = 2m v_i \cdot \nu_i = \frac{1}{3} m v_i^2 \Delta n_i.$$

ν_i - частота ударов

$$\nu = \frac{1}{6} n \langle v \rangle,$$

По всем группам молекул

$$p = \sum p_i = \frac{1}{3} m \sum v_i^2 \Delta n_i.$$

$$p = \frac{1}{3} n m \langle v^2 \rangle.$$

$$p = \frac{2}{3} n \langle \epsilon_{\text{пост}} \rangle,$$

Основное уравнение
МКТ

Внутреннее давление является одним и тем же во всех направлениях, и, во всем объеме независимо от формы сосуда.

Это свойство называется **законом Паскаля**:
если к некоторой части поверхности, ограничивающей газ или жидкость, приложено давление P_0 , то оно одинаково передается любой части этой поверхности.

Единицы измерения и размерность давления

По определению, $P = \frac{F}{S} = \frac{W}{V}$, поэтому $[P] = \frac{H}{m^2} = \frac{Дж}{m^3}$

единица измерения давления, называется **паскаль**.

$$\dim P = ML^{-1}T^{-2}$$

$$1 \text{ Н/м}^2 = 1 \text{ Па};$$

$$1 \text{ атм.} = 9,8 \text{ Н/см}^2 = 98066 \text{ Па} \approx 10^5 \text{ Па}$$

$$1 \text{ мм рт.ст.} = 1/760 \text{ атм.} = 133,3 \text{ Па}$$

Температура как 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. **Что перешло от одного тела к другому?**

Раньше, во времена Ломоносова и Лавуазье считали, что носителем тепла является некоторая жидкость – *теплород*.

На самом деле – ничего не переходит, только **изменяется средняя кинетическая энергия** – энергия движения молекул, из которых состоят эти тела.

Средняя кинетическая энергия атомов и молекул служит характеристикой системы в состоянии равновесия.

Это свойство позволяет определить параметр состояния, выравнивающийся у всех тел, контактирующих между собой, как величину, пропорциональную средней кинетической энергии частиц в сосуде.

Чтобы связать энергию с температурой, Больцман ввел коэффициент пропорциональности k , который впоследствии был назван его именем:

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

где k – **постоянная Больцман**

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



Величину T называют **абсолютной температурой** и измеряют в градусах Кельвина (K). Она служит **мерой кинетической энергии теплового движения частиц идеального газа**.

Формула

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

используется для расчетов **на одну** молекулу идеального газа.

Для моля
газа:

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

R – универсальная газовая постоянная:

$$R = kN_A, \quad R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} = 8,31 \cdot 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{кмоль} \cdot \text{К}}$$

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 говорить: «энергия одной молекулы и температура газа».

Внутренняя энергия. Работа и теплота

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

Внутренняя энергия – энергия покоя.

Она складывается из:

1. *теплового хаотического движения молекул,*
2. *потенциальной энергии их взаимного расположения,*
3. *кинетической и потенциальной энергии электронов в атомах, нуклонов в ядрах и т. д.*



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

В термодинамических процессах изменяется только кинетическая энергия движущихся молекул (тепловой энергии недостаточно, чтобы изменить строение атома, а тем более ядра).

Следовательно, *под внутренней энергией в термодинамике подразумевают энергию теплового хаотического движения*

молекул.

Внутренняя энергия U одного моля идеального одноатомного газа равна:

$$U = N_A K = \frac{3}{2} k T N_A = \frac{3}{2} R T,$$

или для моля

$$U = \frac{3}{2} R T$$

Внутренняя энергия зависит только от температуры.

Внутренняя энергия U является функцией состояния системы, она не зависит от предыстории

Для идеального газа **внутренняя энергия системы равна сумме кинетических энергий ее частиц:**

$$U = N \langle K \rangle = \frac{i}{2} NkT$$

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

Внутренняя энергия – есть функция состояния ТДС

Функции состояния – величины, изменение которых при переходе системы между отдельными состояниями не зависит от способов этих переходов, т.е. от вида переходных процессов.

В общем случае термодинамическая система может обладать как внутренней, так и механической энергией и разные системы могут обмениваться этими видами энергии.

Обмен механической энергией характеризуется *совершённой работой A* ,
а *обмен внутренней энергией* – *количеством переданной теплоты Q* .

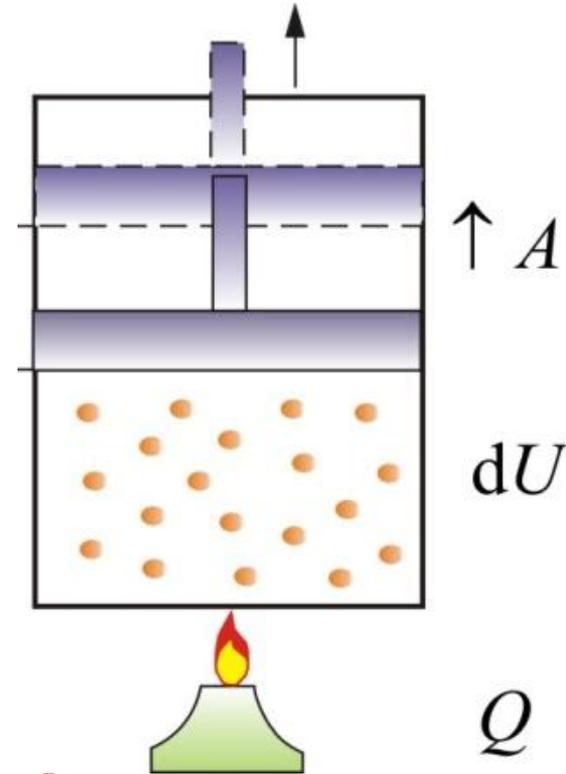
Таким образом, *работа и теплота не есть особые формы энергии.*

Нельзя говорить о запасе теплоты или работы.
Это мера переданной другой системе механической или внутренней энергии.

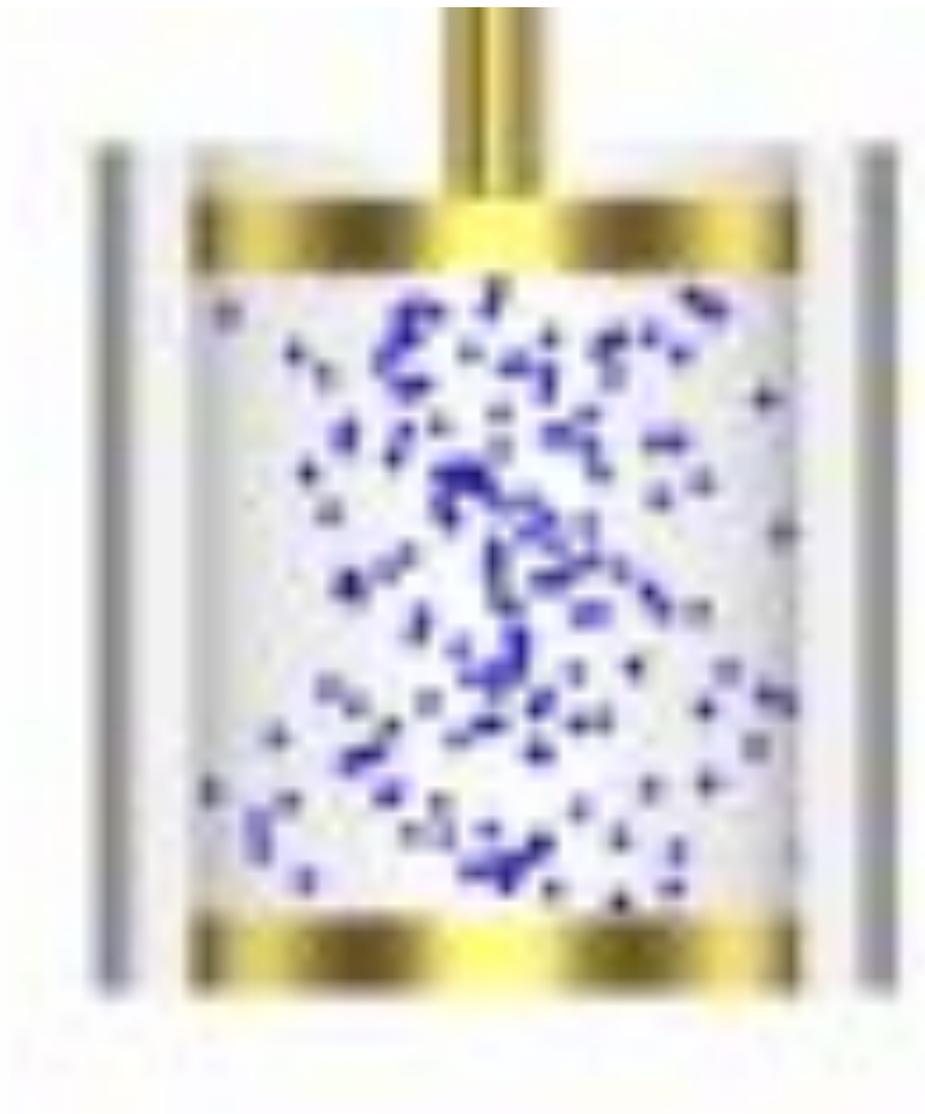
Механическая энергия может переходить в тепловую энергию и обратно.

Количество теплоты, сообщаемой телу, идет на увеличение внутренней энергии и на совершение телом работы:

$$Q = \Delta U + A$$



– ЭТО ЕСТЬ **первое начало термодинамики**
или **закон сохранения энергии в термодинамике.**



Правило знаков: $\Delta Q > 0$, если тепло передаётся от окружающей среды *данной системе*, при этом

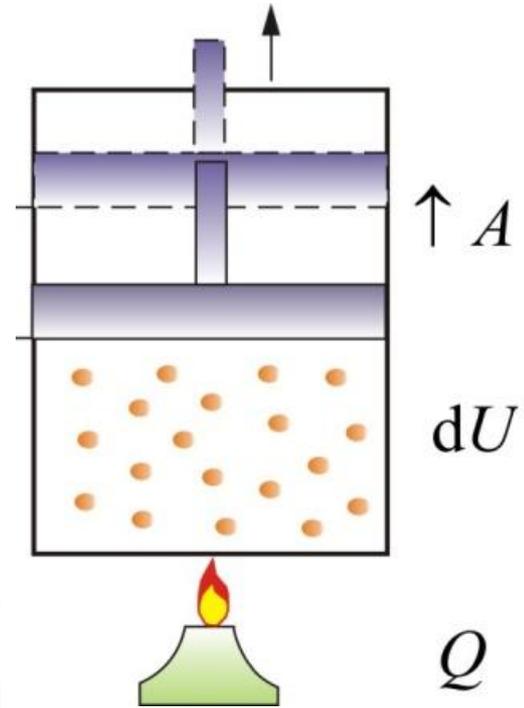
$$\Delta U > 0 \qquad \Delta A > 0,$$

Если система производит работу над окружающими телами, то: $U < 0$

Закон сохранения энергии *для малого изменения состояния системы* будет иметь вид:

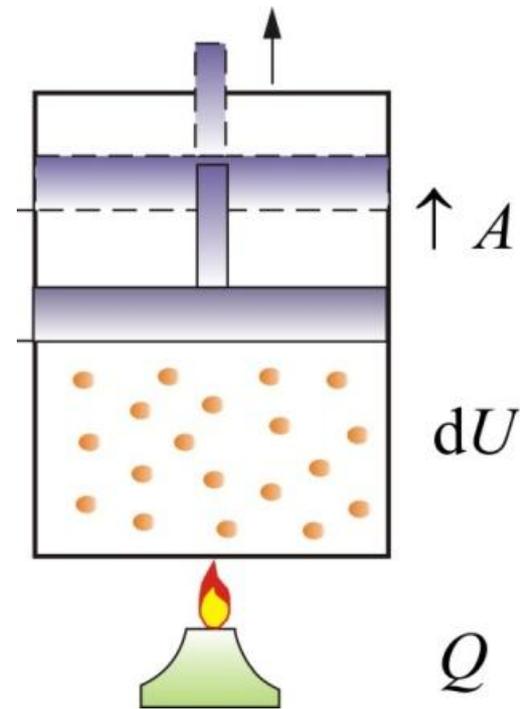
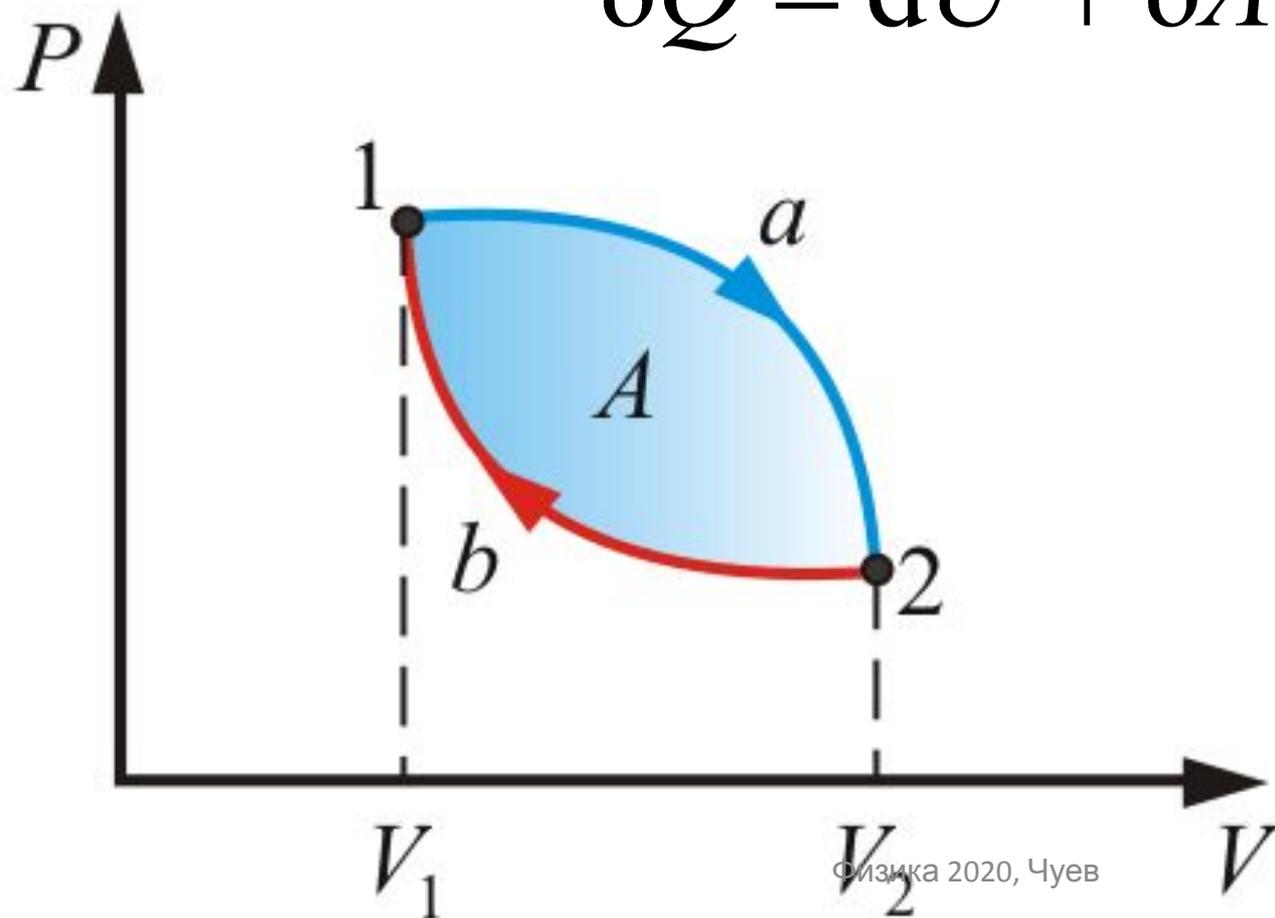
$$\delta Q = dU + \delta A.$$

U – функция состояния системы;
 dU – её полный дифференциал, а
 δQ и δA не являются функциями состояния.



Особое значение в термодинамике имеют **круговые** или **циклические процессы**, при которых система, пройдя ряд состояний, возвращается в исходное.

$$\delta Q = dU + \delta A.$$



В каждом состоянии система обладает определенным значением внутренней энергии, поэтому можно записать

$$U = \int_{U_1}^{U_2} dU = U_2 - U_1$$

Так как U – функция состояния, то для круговых процессов

$$\oint dU = 0.$$

Это справедливо для любой функции состояния.

Если $\Delta U = 0$, то согласно первому началу термодинамики $A = Q$,

то есть **нельзя построить тепловой двигатель, который совершал бы бóльшую работу, чем количество сообщенной ему извне энергии.**

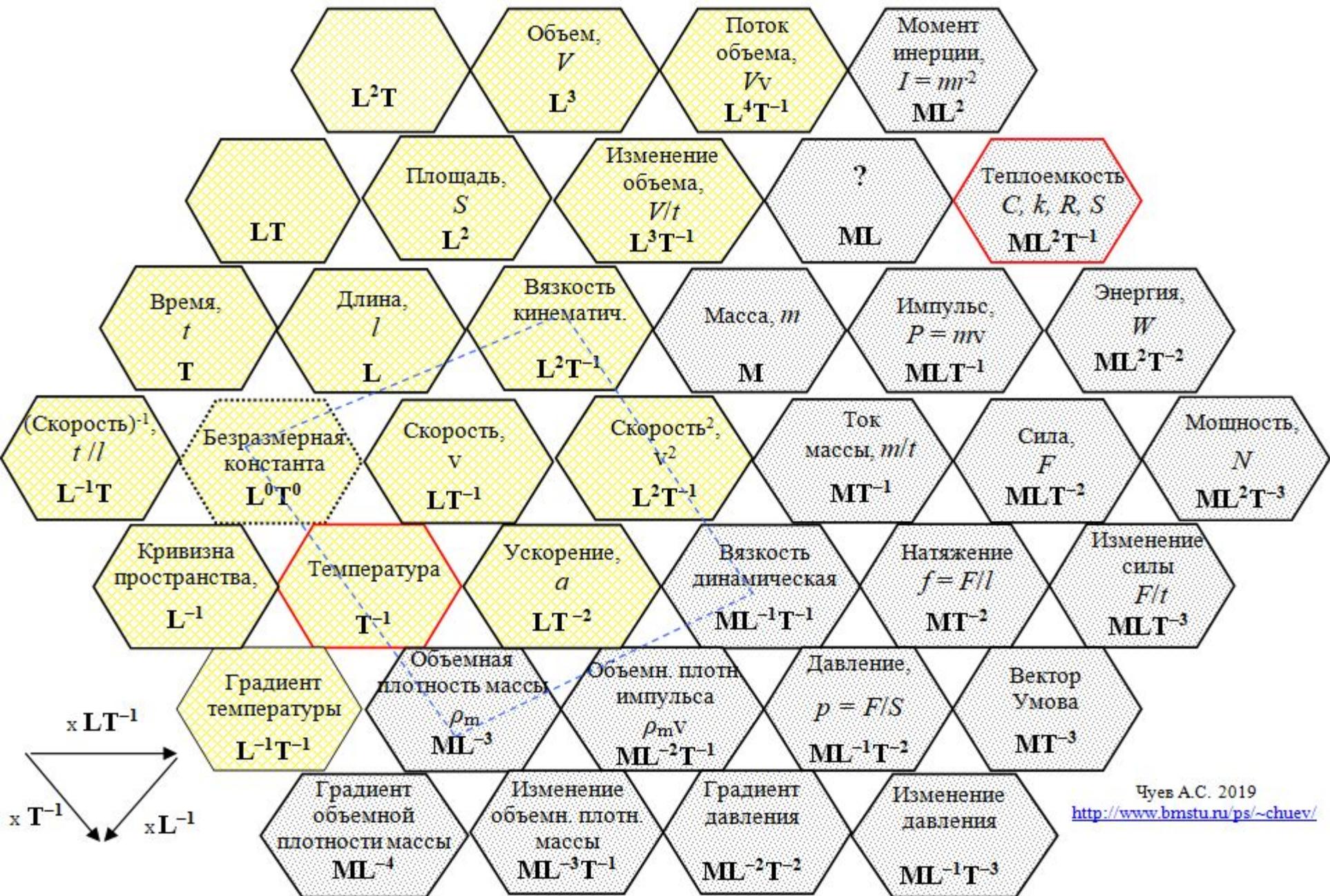
Иными словами: ***вечный двигатель первого рода невозможен.***

Это одна из формулировок первого начала термодинамики.

Теплота Q и работа A зависят от того, каким образом совершен переход из состояния 1 в состояние 2 (изохорически, адиабатически), а внутренняя энергия U не зависит от способа перехода.

При этом нельзя сказать, что система, обладает определенным для данного состояния значением теплоты и работы.

Количество теплоты Q выражается в тех же единицах, что работа и энергия, т.е. в джоулях $[Q] = \text{Дж}$.

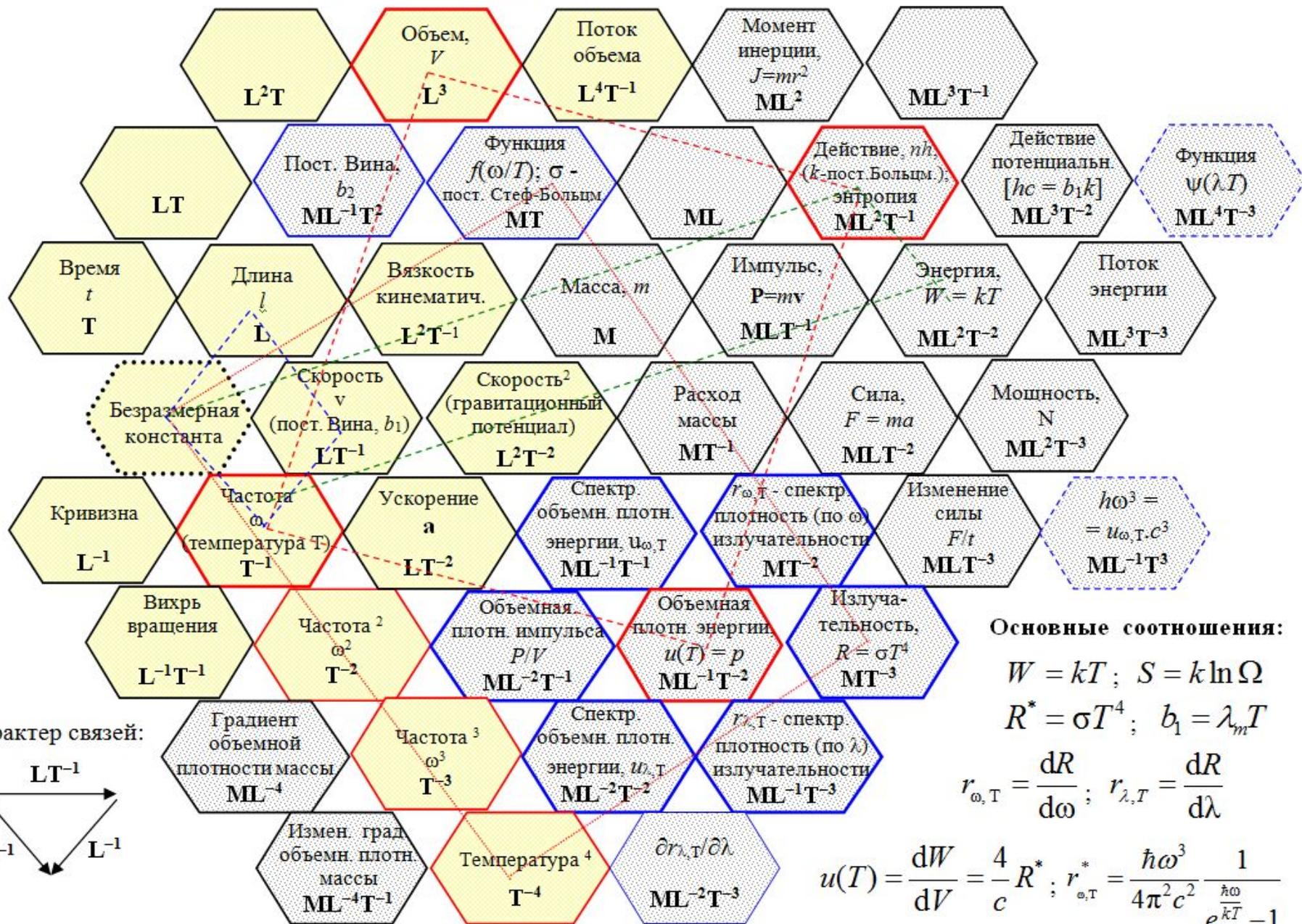


Чуев А.С. 2019

<http://www.bmstu.ru/ps/~chuev/>

СИСТЕМА ТЕПЛОВЫХ И ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫХ ВЕЛИЧИН

(Размерности температуры и частоты приняты совпадающими)



Дополнение Лекции 10

Повторение школьного материала по
тепловым законам

Законы идеальных газов

В XVII – XIX веках были сформулированы опытные законы идеальных газов, которые подробно изучаются в школьном курсе физики. Кратко напомним их.

Изопроцессы идеального газа – процессы, при которых один из параметров остаётся неизменным.

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

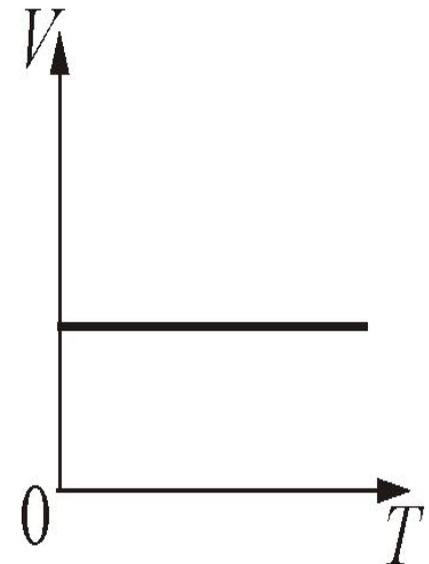
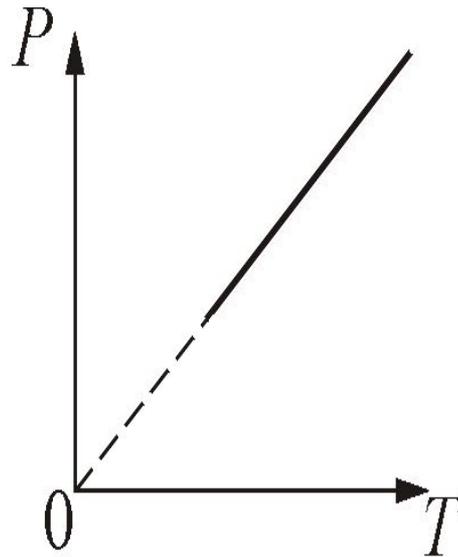
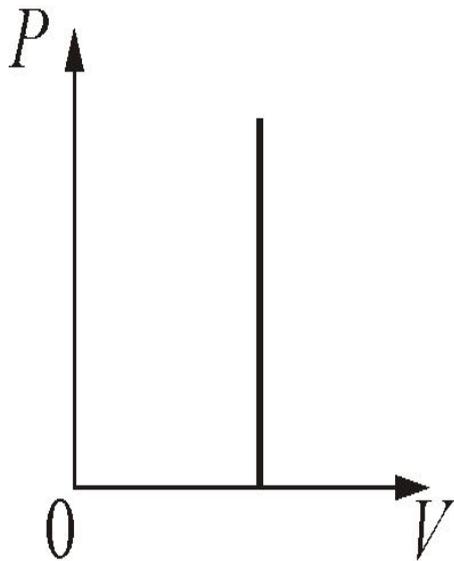
Изохорическим процессом называется процесс, протекающий при постоянном объёме V .

Поведение газа при этом изохорическом процессе подчиняется **закону Шарля**:

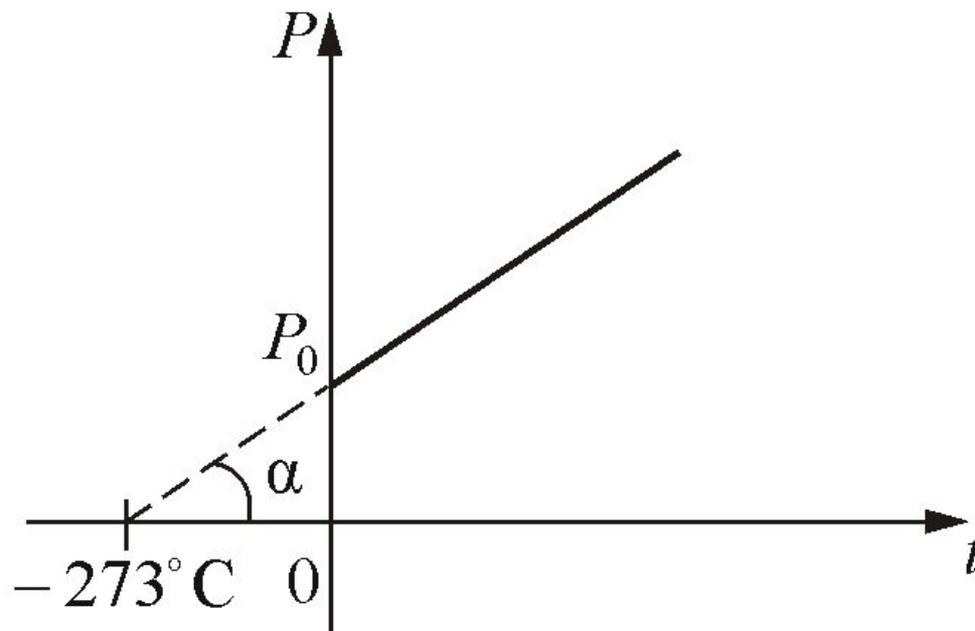
$$**$P/T = \text{const}$** :$$

«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**. Следует знать график изохорического процесса на PT и VT диаграммах:



Уравнение изохоры: $\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$.



Если температура газа выражена в градусах Цельсия, то уравнение изохорического процесса записывается в виде

$$P = P_0(1 + \alpha t),$$

где P_0 – давление при 0°C по Цельсию; α – температурный коэффициент давления газа равен $1/273 \text{ град}^{-1}$.

2. Изобарический процесс. $P = \text{const}$.

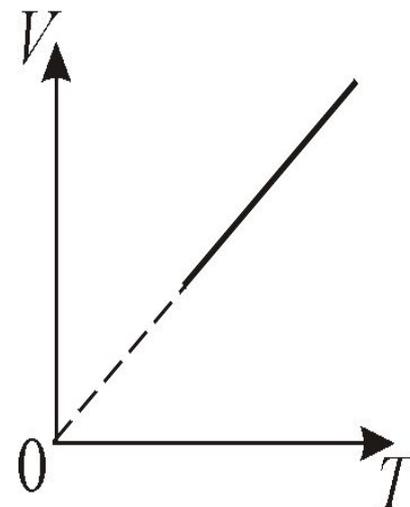
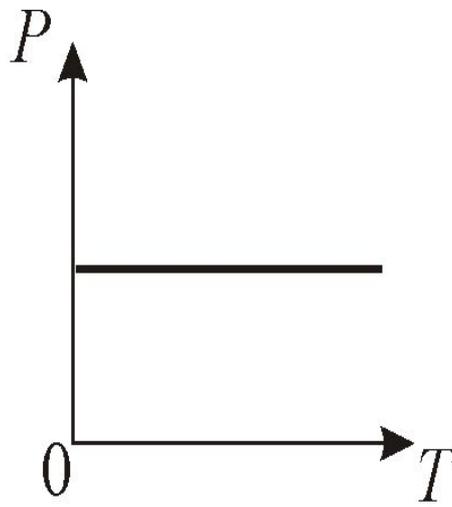
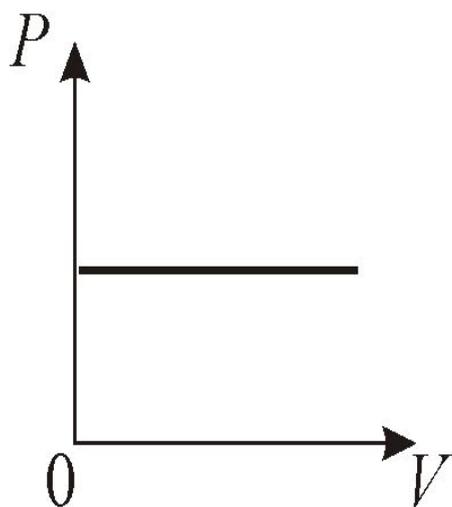
Изобарическим процессом называется процесс, протекающий при **постоянном давлении P** .

Поведение газа при изобарическом процессе подчиняется **закону Гей-Люссака:**

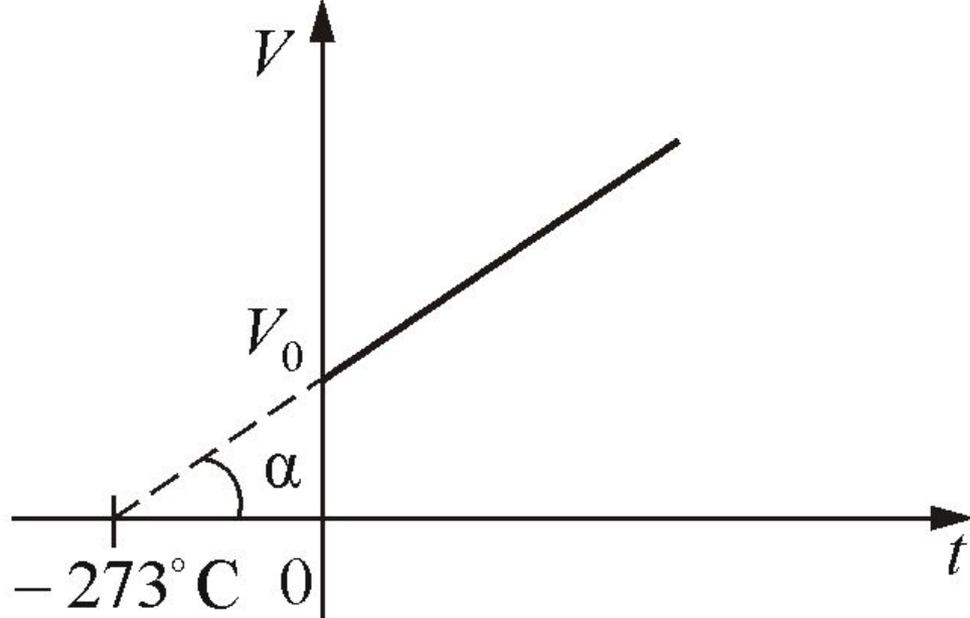
$$V/T = \text{const}$$

«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**. Следует знать графики изобарического процесса на P V и P T диаграммах.



Уравнение изобары:
$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$



Если температура газа выражена в градусах Цельсия, то уравнение изобарического процесса записывается в виде

$$V = V_0(1 + \alpha t),$$

где $\alpha = 1/273 \text{ град}^{-1}$ – температурный коэффициент объёмного расширения.

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

Изотермическим процессом называется процесс, протекающий при постоянной температуре T .

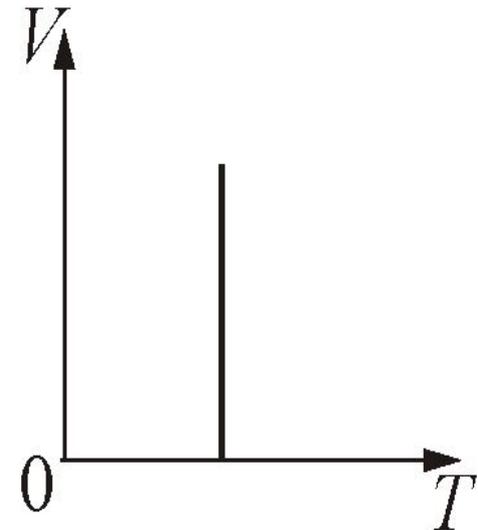
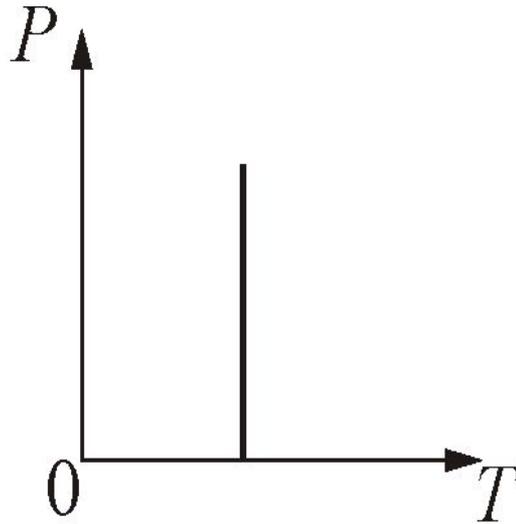
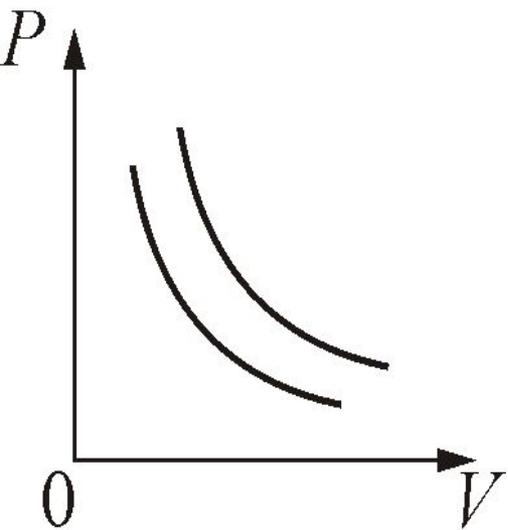
Поведение идеального газа при изотермическом процессе подчиняется **закону Бойля-Мариотта**:

$$**$PV = \text{const}$**$$

«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**.

Следует знать графики изотермического процесса на V T и P T диаграммах



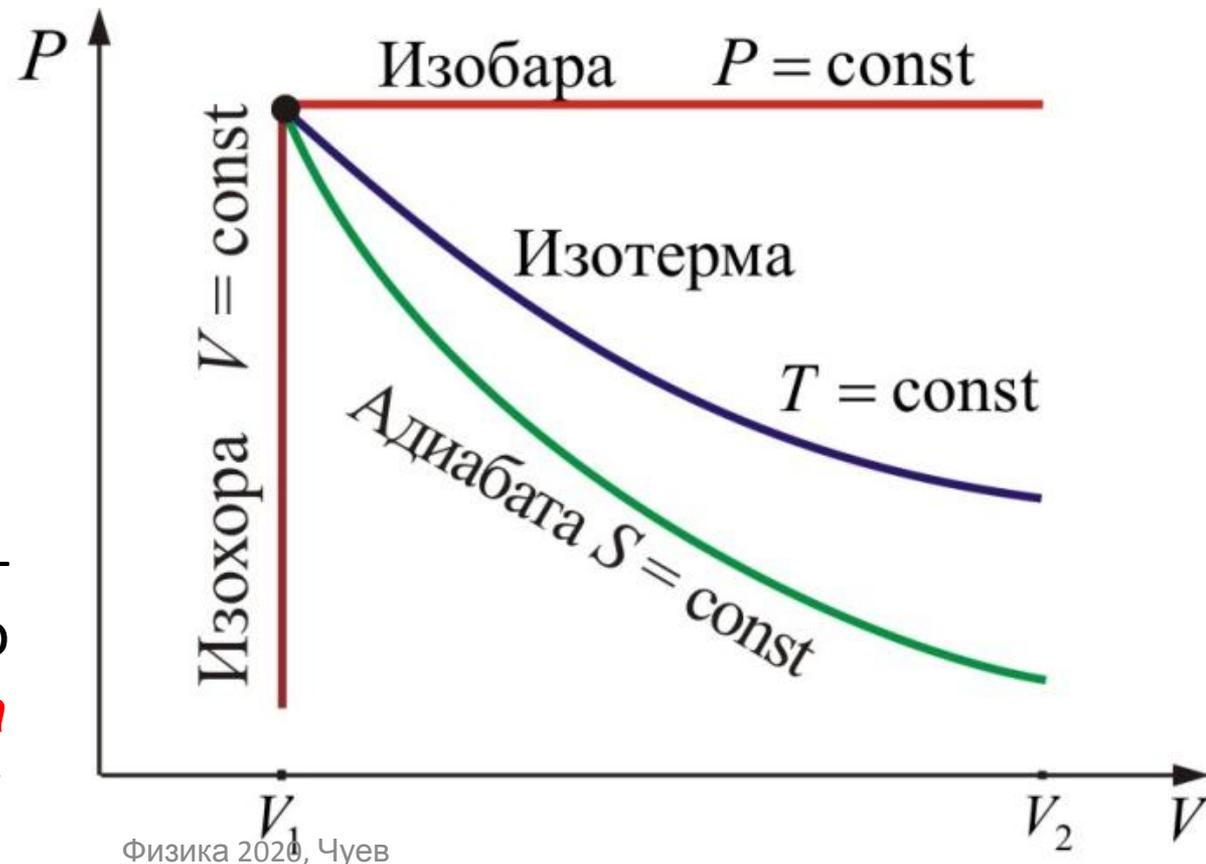
Уравнение изотермы: $P_1V_1 = P_2V_2$.

4. Адиабатический процесс

(ИЗОЭНТРОПИЙНЫЙ ($\Delta S = 0$, $S = \text{const}$)).

Процесс, происходящий без теплообмена с окружающей средой.

На рисунке показаны графики различных изопроцессов в PV -координатах. Как видно из рисунка, **адиабата идет круче, чем изотерма.**

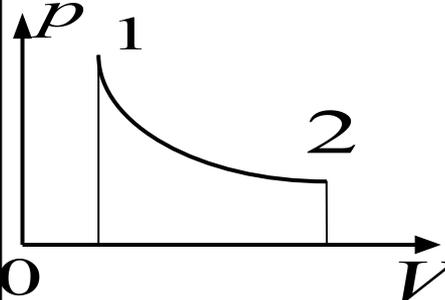
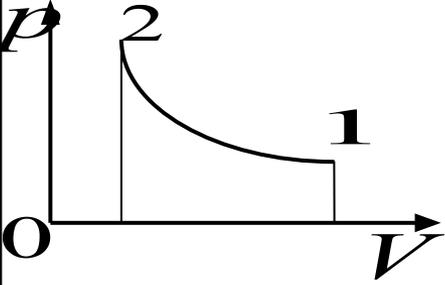
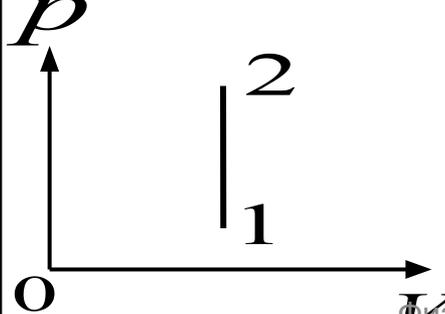


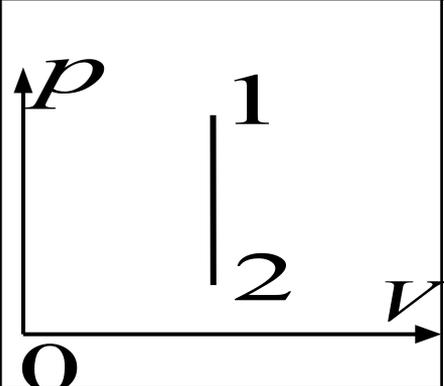
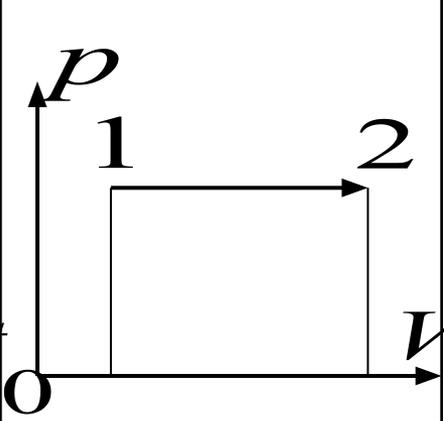
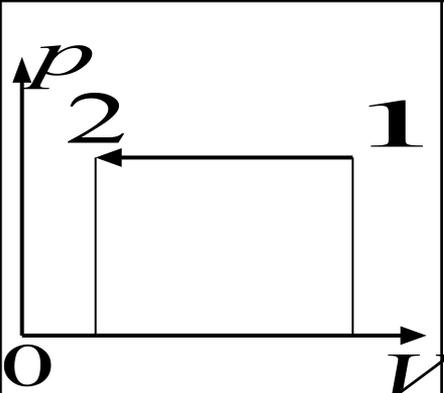
Применение первого начала термодинамики к изопроцессам идеальных газов

Далее в табличной форме приводятся сводные данные о характеристиках изопроцессов в газах.

Изопроцессы – процессы, при которых один из термодинамических параметров остается постоянным

Сводные данные о характеристиках изопроцессов в газах.

Процесс	Условие протекания	Первое начало	ΔU	A
Изотермическое расширение $T = const$		$Q = A$ $(Q > 0)$	0	$A > 0$
Изотермическое сжатие $T = const$		$Q = A$ $(Q < 0)$	0	$A < 0$
Изохорное нагревание $V = const$		$Q = \Delta U$ $(Q > 0)$	$\Delta U = Q$ $(\Delta U > 0)$	0

Процесс	Условие протекания	Первое начало	ΔU	A
Изохорное охлаждение		$Q = \Delta U$ $(Q < 0)$	$\Delta U = Q$ $(\Delta U < 0)$	0
Изобарное расширение		$Q = \Delta U + A$ $(Q > 0)$	$\Delta U = Q - A$ $(\Delta U > 0)$	$p(V_2 - V_1) =$ $= \frac{m}{\mu} R(T_2 - T_1)$ $(A > 0)$
Изобарное сжатие		$Q = \Delta U + A$ $(Q > 0)$	$\Delta U = Q - A$ $(\Delta U < 0)$	$p(V_2 - V_1) =$ $= \frac{m}{\mu} R(T_2 - T_1)$ $(A < 0)$

Конец лекции 10