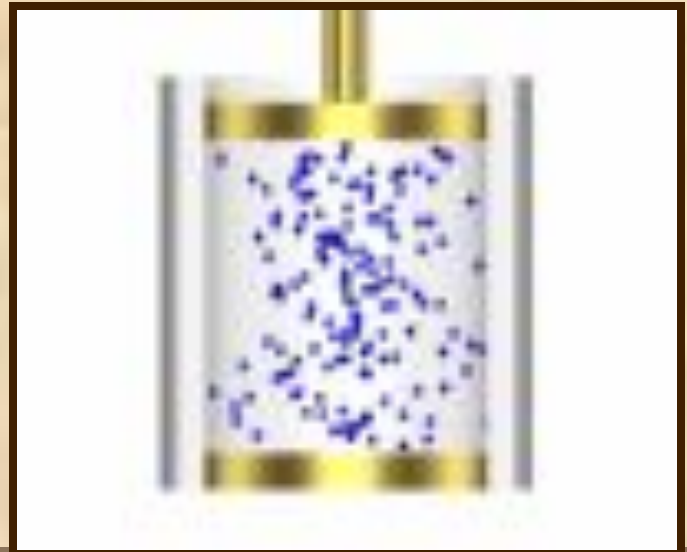
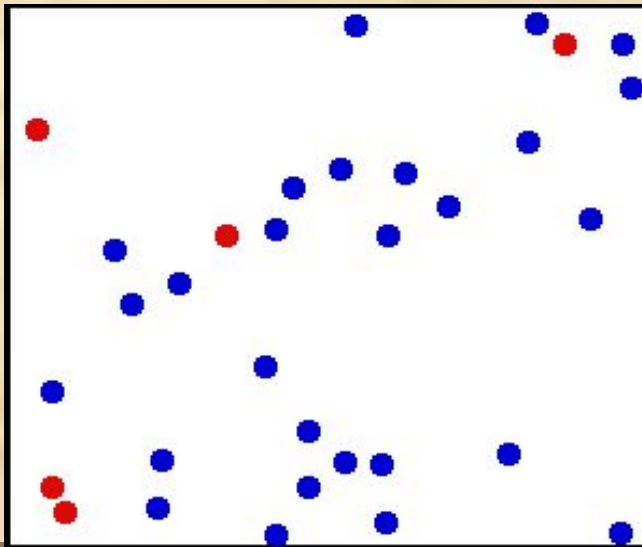


Термодинамика и статистическая физика



Лекция № 1

1. Состояние термодинамического равновесия. Температура.
2. Модель идеального газа. Давление. Абсолютная температура. Уравнение состояния системы.
3. Уравнение Клапейрона-Менделеева. Основные законы идеального газа.

СТАТИСТИЧЕСКИЙ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ МЕТОДЫ

Существуют два способа описания процессов, происходящих в макроскопических телах (телах, состоящих из большого числа частиц) – **статистический и термодинамический**. **Статистический метод** изучает свойства макроскопических тел исходя из свойств образующих тело частиц и взаимодействий между ними. Свойства тел, наблюдаемые на опыте, объясняются как усредненный результат действия отдельных молекул.

Термодинамический метод изучает свойства тел, не вдаваясь в их микроскопическую структуру, а опираясь на фундаментальные законы (начала термодинамики), установленные обобщением экспериментальных фактов.

Макроскопические параметры

Масса системы

Объем системы

Температура системы

*Количество вещества
в системе*

*Давление системы на
внешние тела*

*Внутренняя энергия
системы*

Микроскопические параметры

Масса частицы

Объем частиц

Концентрация частиц

Количество частиц

Скорость частиц

Энергия частицы

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СИСТЕМА. ПАРАМЕТРЫ СОСТОЯНИЯ

Термодинамической системой называется совокупность макроскопических тел, которые могут обмениваться энергией между собой и окружающей средой.

Термодинамическая система может находиться в различных состояниях, различающихся температурой, давлением, объемом, плотностью... Подобные величины, характеризующие состояние системы, называются параметрами состояниями. Термодинамические системы, которые не обмениваются с внешней средой ни энергией, ни веществом называются замкнутыми (изолированными).

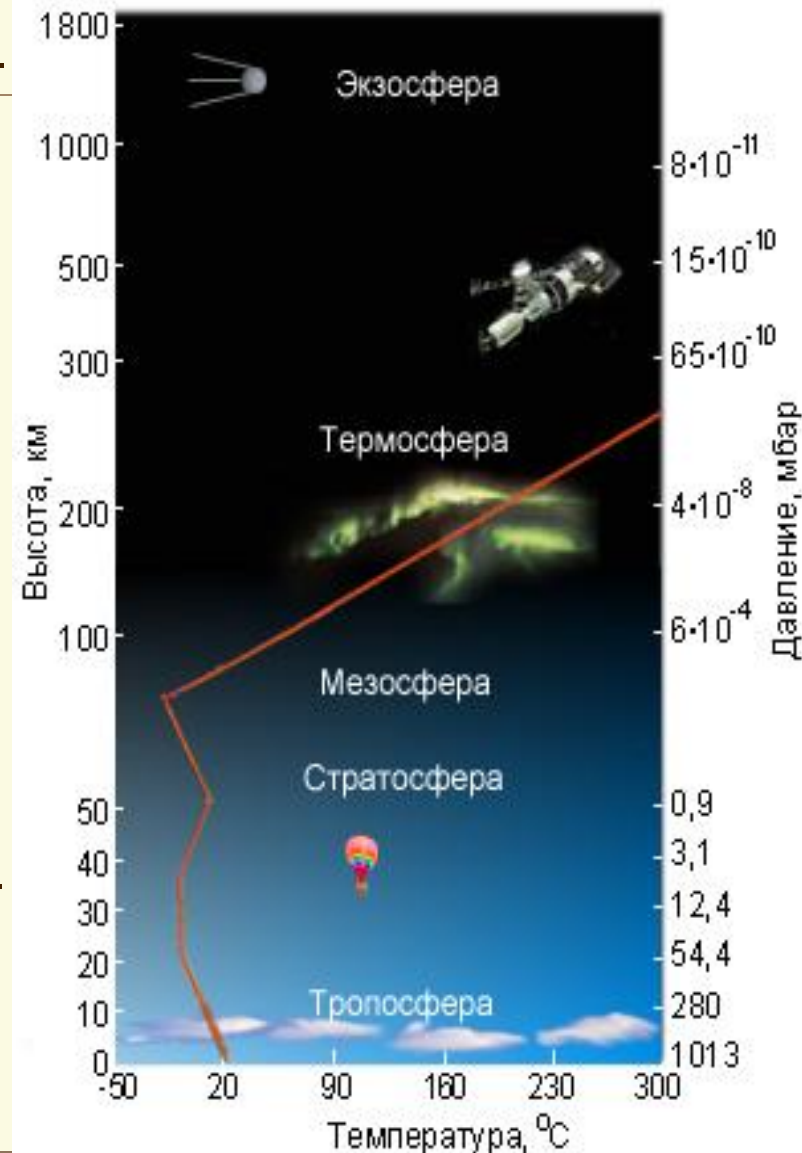


РАВНОВЕСНЫЕ И НЕРАВНОВЕСНЫЕ СОСТОЯНИЯ

Параметры состояния не всегда имеют определенные значения (одинаковые во всех точках системы).

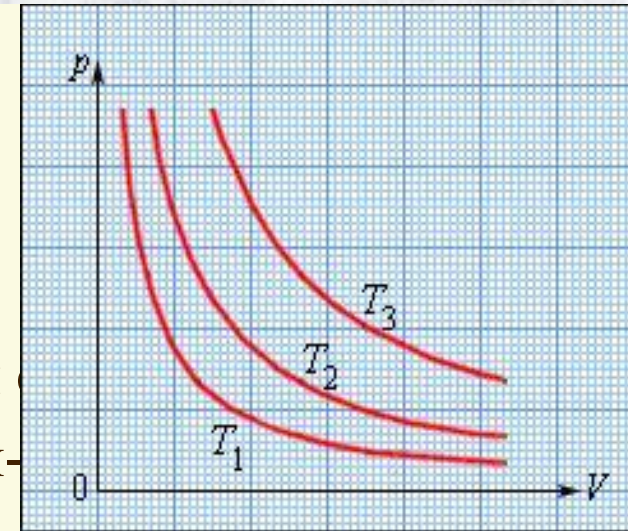
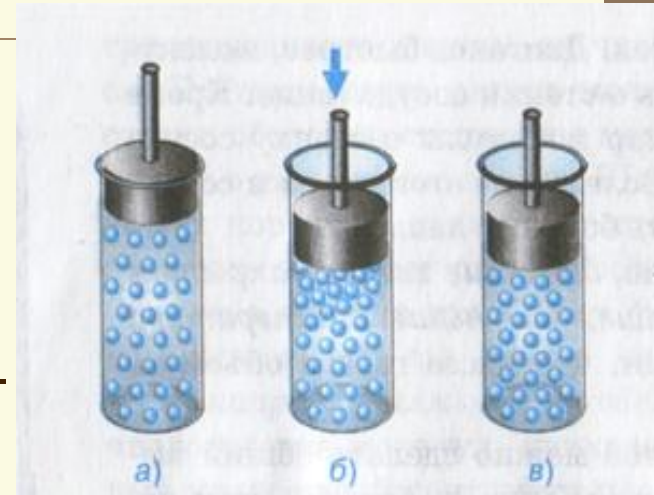
Состояние, в котором хотя бы один из параметров не имеет определенного значения, называется **неравновесным**.

Состояние термодинамической системы будет **равновесным**, если все параметры состояния имеют определенные значения, не изменяющиеся с течением времени.



РАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Термодинамическим процессом называется переход системы из одного состояния в другое. Такой переход всегда связан с нарушением равновесия системы. Например, при сжатии газа давление в первую очередь возрастет вблизи поршня – равновесие нарушится. Нарушение равновесия будет тем значительнее, чем быстрее перемещать поршень. Если двигать поршень очень медленно, то равновесие нарушается незначительно и давление в разных точках мало отличается от равновесного для данного объема газа. В пределе, при бесконечно медленном сжатии процесс окажется из последовательности равновесных состояний. Процесс называется **равновесным или квазистатическим**.



Состояние термодинамической системы, *не изменяющееся во времени и не сопровождающееся переносом через систему вещества или энергии*, называется **термодинамическим равновесием**.

Параметры состояния при термодинамическом равновесии можно считать постоянными.

Изолированная система со временем всегда приходит к равновесному состоянию и не может самопроизвольно из него выйти.

Данное утверждение часто называю **нулевым началом термодинамики**.

ТЕМПЕРАТУРА

Если два тела находятся в состоянии термодинамического равновесия, то есть не обмениваются энергией путем теплопередачи, то этим телам приписывается **одинаковая температура**.

Температура – физическая величина, характеризующая степень нагретости тел и определяет направление передачи тепла.

Если между телами происходит направленный теплообмен, то телу отдающему энергию приписывают **большую температуру** по сравнению с телом, получающим тепловую энергию.

В физике и технике *за абсолютную шкалу температур принята шкала Кельвина*, названная в честь знаменитого английского физика, **лорда Кельвина**.

1 К – одна из основных единиц системы СИ

Кроме того, используются и другие шкалы:

– *шкала Фаренгейта* (немецкий физик 1724 г.) – точка таяния льда 32°F , точка кипения воды 212°F .

– *шкала Цельсия* (шведский физик 1742г.) – точка таяния льда 0°C , точка кипения воды 100°C .

$0^{\circ}\text{C} = 273,15 \text{ К}$.

На рисунке приведено сравнение разных температурных шкал.

Абсолютная температура T не может быть отрицательной величиной.

Своеобразие температуры заключается в том, что она **не аддитивна** (аддитивный – получаемый сложением).

Если мысленно разбить тело на части, то температура всего тела не равна сумме температур его частей (длина, объём, масса, сопротивление, и так далее – аддитивные величины). Поэтому температуру нельзя измерять, сравнивая её с эталоном. Современная термометрия основана на шкале идеального газа, где в качестве термометрической величины используют давление. Шкала газового термометра – является абсолютной ($T = 0; P = 0$).

Модель идеального газа

Абстрактная модель, отражающая существенные черты явления, аналогичная материальной точке.

1. **Молекулы (или атомы) газа** не имеют собственного объема, то есть рассматриваются как **материальные точки**.

2. **Силы взаимодействия между атомами и молекулами идеального газа пренебрежимо малы**. Поэтому потенциальной энергией взаимодействия можно пренебречь. Отсюда, внутренняя энергия идеального газа – сумма кинетических энергий хаотического движения всех молекул. Взаимодействие же молекул сводится к упругим столкновениям.

Справедливо для газов в разреженном состоянии.

Отсюда – **идеальный газ: система**

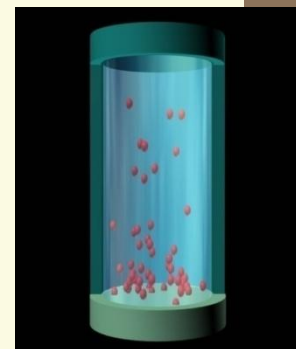
невзаимодействующих материальных точек.

Давление. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории

Рассмотрим подробнее, что представляет собой один из основных параметров состояния – давление P .

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

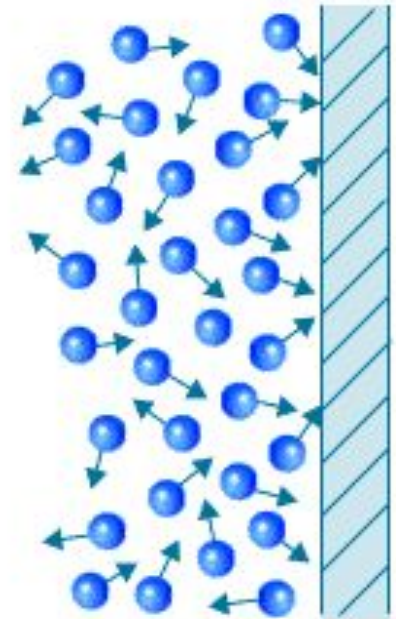
Именно давление чаще всего является единственным сигналом присутствия газа.



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

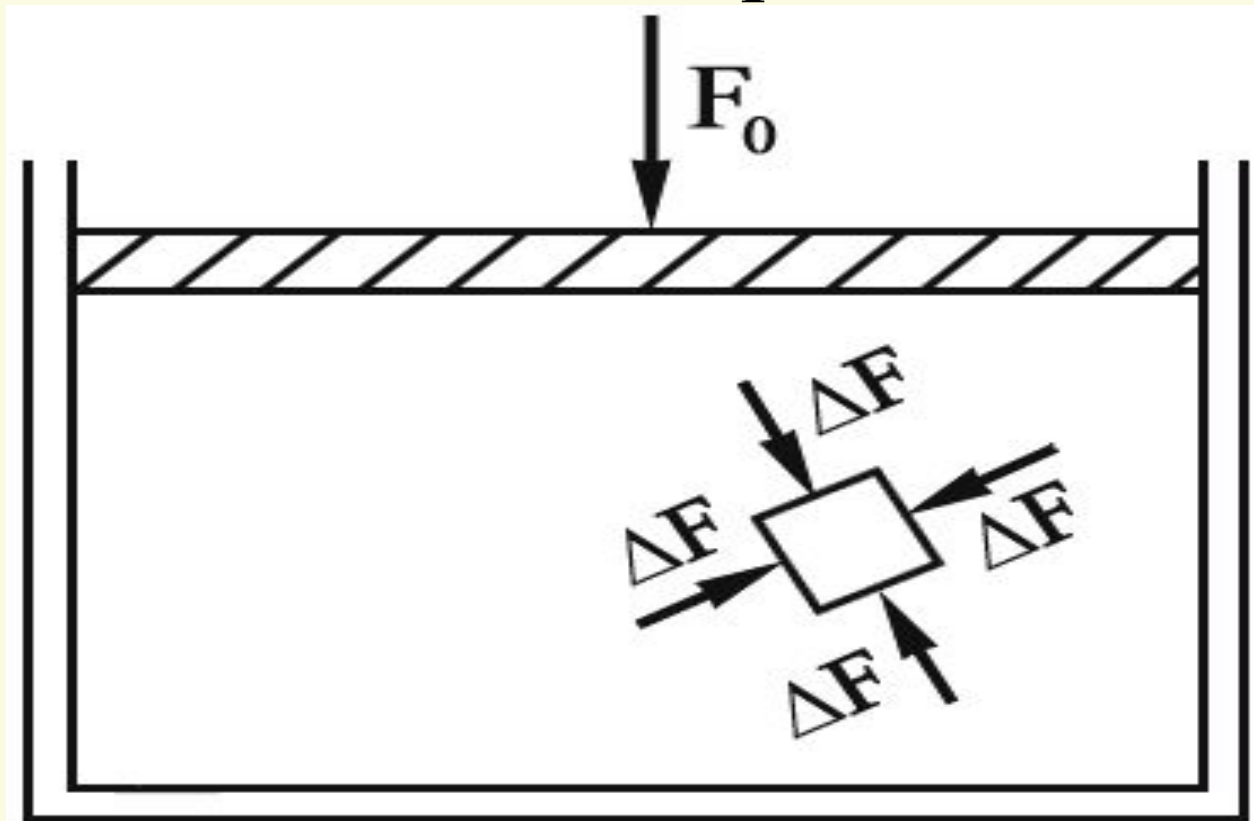
$$P = \frac{\Delta F}{\Delta S}$$

где ΔF —сила, действующая на площадь ΔS .

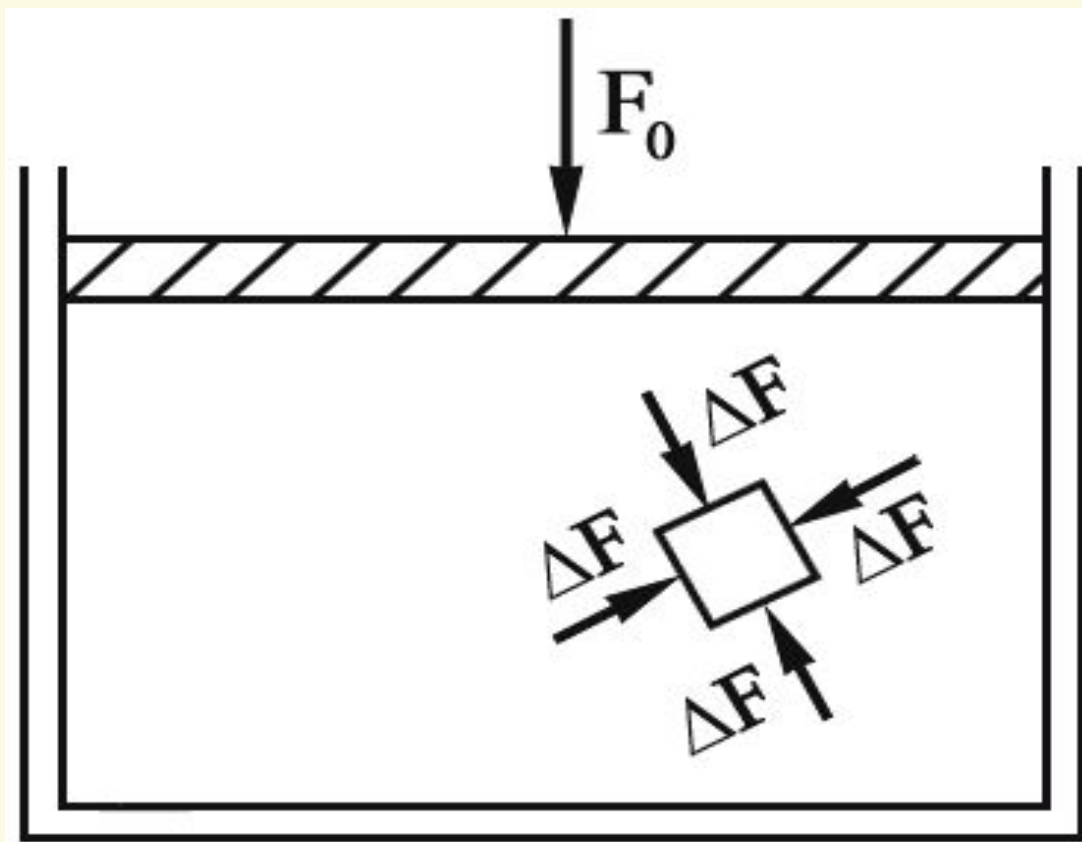


Как возникает давление газа на стенки сосуда?

Давление внутри газа или жидкости можно измерить, помещая туда небольшой куб с тонкими стенками, наполненный той же средой.

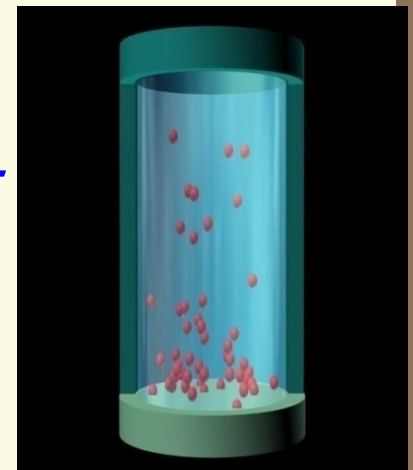


Поскольку среда покоится, на каждую грань куба со стороны среды действует одна и та же сила ΔF . В окрестности куба давление равно $\Delta F/\Delta S$, где ΔS – площадь грани куба.

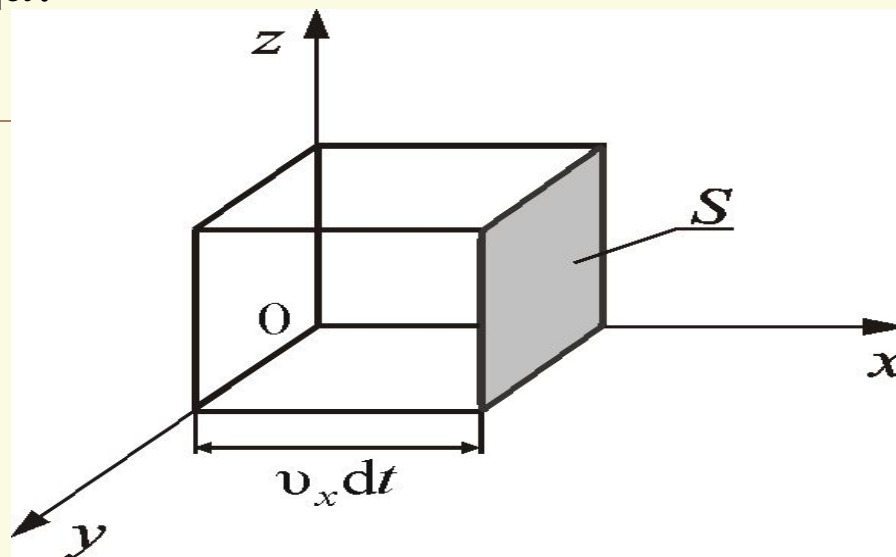


Внутреннее давление является одним и тем же во всех направлениях, и, во всем объеме независимо от формы сосуда.

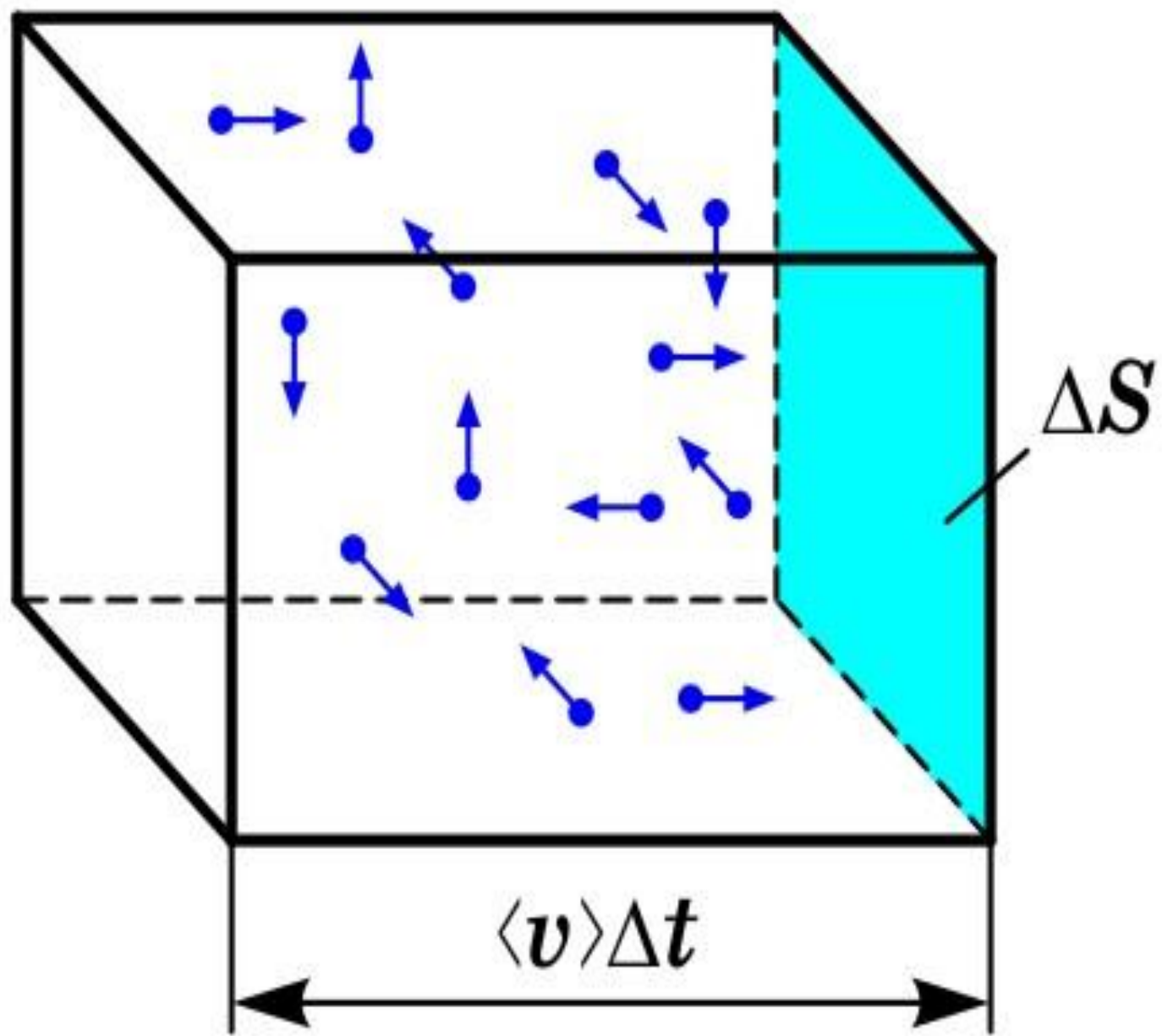
Этот результат называется **законом Паскаля**: *если к некоторой части поверхности, ограничивающей газ или жидкость, приложено давление P_0 , то оно одинаково передается любой части этой поверхности.*



Вычислим давление, оказываемое газом на одну из стенок сосуда.



Обозначим: n – концентрация молекул в сосуде; m_0 – масса одной молекулы. Движение молекул по всем осям равновероятно, поэтому к одной из стенок сосуда, площадью S подлетает справа или слева в единицу времени $(1/2)n \cdot S \cdot v_x$ молекул, где v_x – проекция вектора скорости молекул на направление, перпендикулярное стенке, на ось x .



Каждая молекула обладает импульсом $m_0 v_x$, но стенка получает импульс $2m_0 v_x$ (при абсолютно-упругом ударе $m_0 v_x - (-m_0 v_x) = 2m_0 v_x$). За время dt о стенку площадью S успеет удариться число молекул, которое заключено в объёме V :

$$V = S v_x dt.$$

Общий импульс, который получит стенка S :

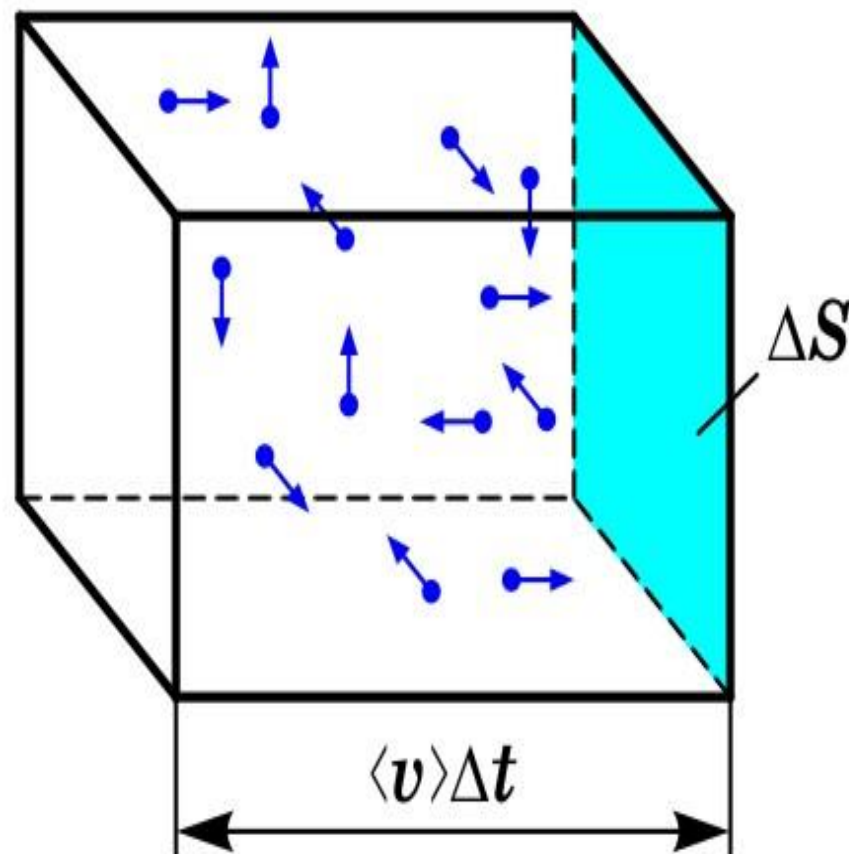
$$F dt = \frac{1}{2} n (2m_0 v_x) v_x S dt = m_0 n v_x^2 S dt.$$

Разделив обе части равенства на S и dt ; получим выражение для давления:

$$\frac{F}{S} = P = n \cdot m_0 v_x^2$$

Наивно полагать, что **все молекулы подлетают к стенке S с одной и той же скоростью v_x** . На самом деле **молекулы имеют разные скорости, направленные в разные стороны**, то есть скорости газовых молекул – *случайная величина.*

Более точно *случайную величину* характеризует *среднеквадратичная величина.*



Под скоростью v_x^2 понимаем $\langle v_x^2 \rangle$
среднеквадратичную скорость

Вектор скорости, направленный произвольно в пространстве, можно разделить на три составляющих:

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle .$$

Ни одной из этих проекций нельзя отдать предпочтение из-за *хаотического теплового движения молекул*, то есть в среднем:

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$$

Следовательно, на другие стенки будет точно такое же давление. Тогда можно записать в общем случае, заменяя $\langle v_x^2 \rangle$ на $\frac{v^2}{3}$

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

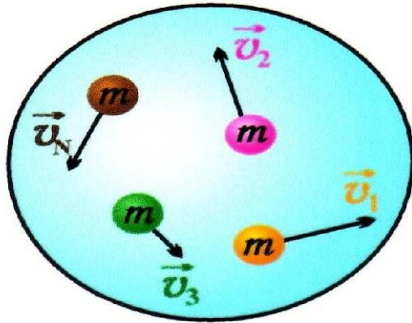
или

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

где $\langle E_k \rangle$ – средняя кинетич. энергия одной молекулы. Это **основное уравнение молекулярно-кинетической теории газов.**

Итак, **давление газов определяется средней кинетической энергией поступательного движения молекул.**

Основное уравнение молекулярно-кинетической теории



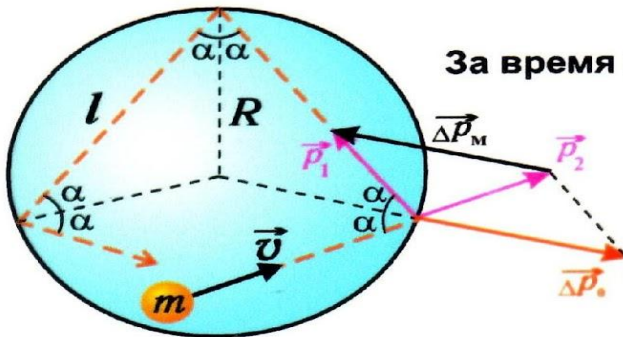
$S = 4\pi R^2$ - площадь поверхности сосуда

$V = \frac{4}{3}\pi R^3$ - объем сосуда

N - число молекул в сосуде

$\frac{N}{V} = n$ - концентрация молекул

При упругом взаимодействии со стенкой молекула передает импульс:



$$\Delta P_0 = 2m v \cos \alpha$$

За время t молекула k раз сталкивается со стенкой:

$$k = \frac{vt}{l} = \frac{vt}{2R \cos \alpha}$$

и передает импульс

$$\Delta p_1 = \Delta p_0 k = \frac{m v^2}{R} t$$

N молекул за время t передают стенке импульс:

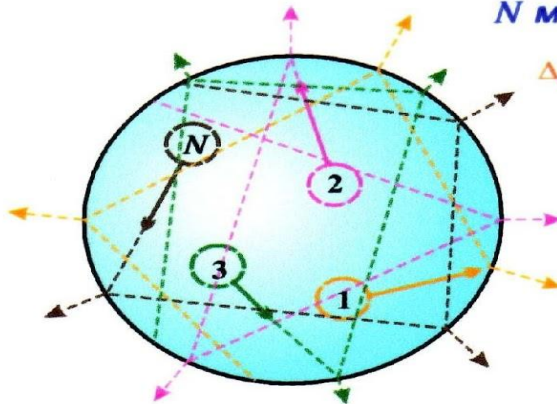
$$\Delta p = \Delta p_1 + \Delta p_2 + \Delta p_3 + \dots + \Delta p_N = \frac{mtN}{R} \frac{\sum_{i=1}^N v_i^2}{N} = \frac{mtN}{R} \langle v^2 \rangle$$

и действуют на стенку с силой: $F = \frac{\Delta p}{t} = \frac{mN}{R} \langle v^2 \rangle$

$\langle v^2 \rangle$ - среднее значение квадрата скорости

Давление газа на стенку: $p = \frac{F}{S} = \frac{m \langle v^2 \rangle}{3} \frac{N}{\frac{4}{3}\pi R^3}$

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



Единицы измерения давления.

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

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

$$1 \text{ Н/м}^2 = 1 \text{ Па};$$

$$1 \text{ атм.} = 760 \text{ мм рт.ст.} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па} \approx \\ \approx 10^5 \text{ Па}$$

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

$$1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}; \quad 1 \text{ атм.} = 0,98 \text{ бар.}$$

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

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

где k – *постоянная Больцмана*

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

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

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

Формула применима для расчетов на одну молекулу идеального газа. Обозначим:

$$R = kN_A, N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$$

где **R – универсальная газовая постоянная**:

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

Тогда для N_A частиц идеального газа:

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

следовательно,

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

– это формула кинетической энергии для молярной массы газа.

*Основное уравнение
молекулярно-кинетической*

теории можно записать по другому

Т.к. $P = 2/3n \langle E_k \rangle$, $\langle E_k \rangle = 3/2kT$

Отсюда:

$$P = n \cdot k \cdot T$$

В таком виде *основное уравнение*

молекулярно-кинетической

теории употребляется чаще.

Из уравнения $P = n \cdot k \cdot T$, зная, что в объёме V содержится N частиц и концентрация их $n = N/V$, получим:

$$PV = N \cdot k \cdot T$$

Если ввести величину $\frac{m}{\mu} = \nu$ - число молей, то $N = \frac{m}{\mu} N_A$ и получаем:

$$PV = \frac{m}{\mu} N_A k T = \frac{m}{\mu} RT$$

$$PV = \frac{m}{\mu} RT$$
 - уравнение Клапейрона-Менделеева

Основные законы идеального газа

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 .

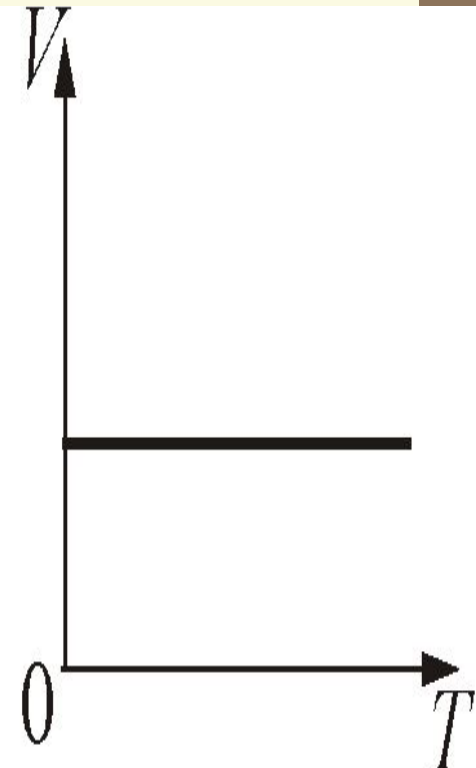
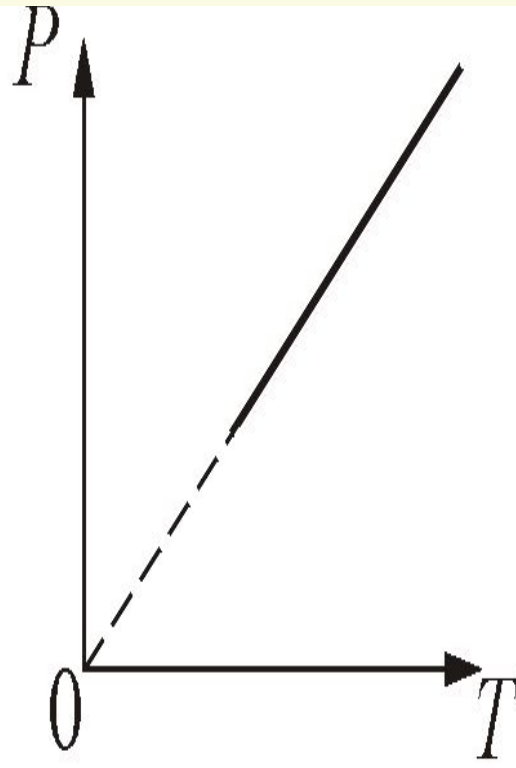
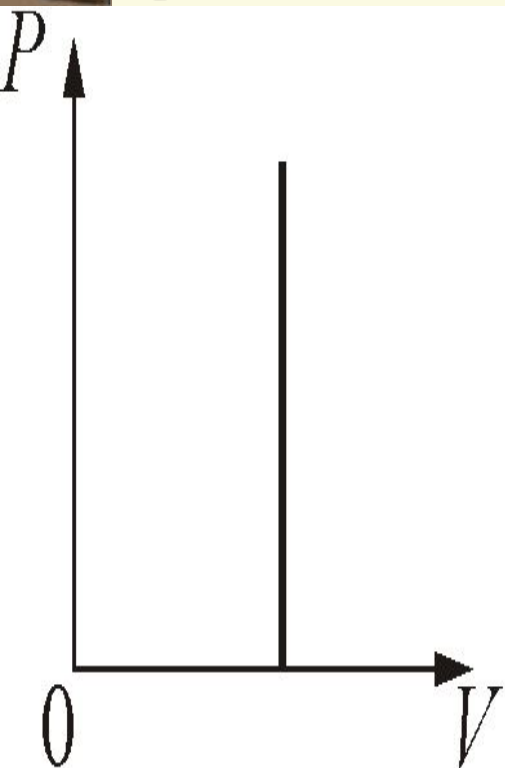
Поведение газа при этом изохорическом процессе подчиняется ***закону Шарля:***

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

«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 PT диаграмме называется **изохорой**.

Полезно знать график изохорического процесса на PV и VT диаграммах.



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

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

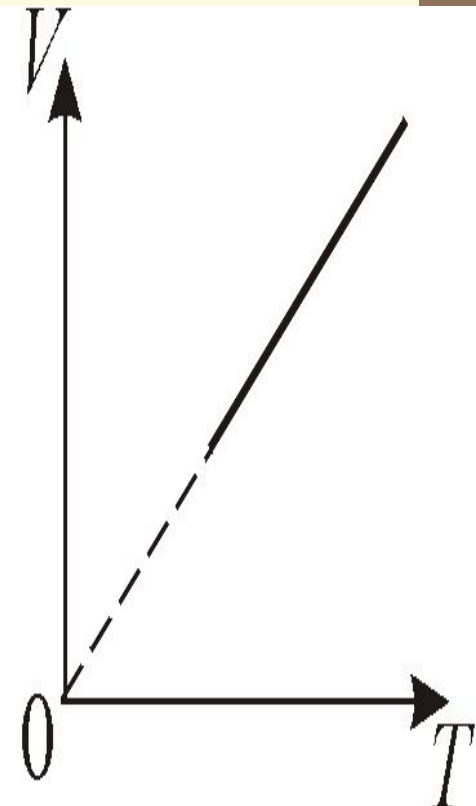
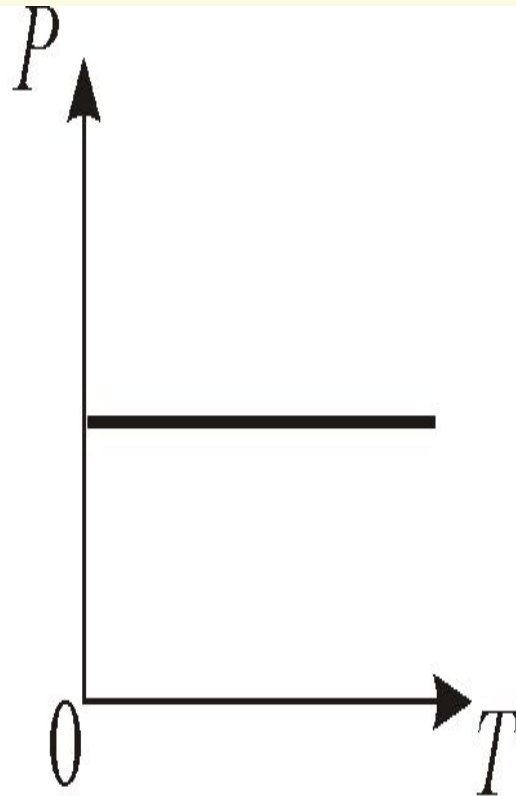
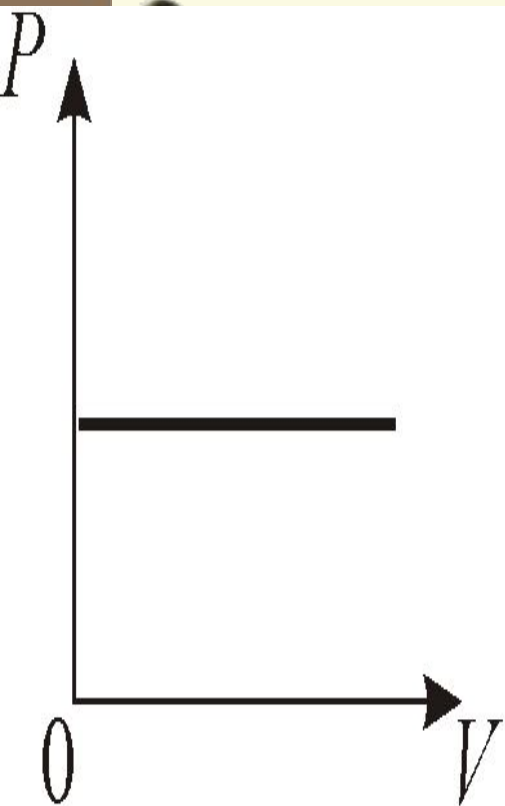
Поведение газа при изобарическом процессе подчиняется **закону Гей-Люссака:**

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

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

График изобарического процесса на V T диаграмме называется **изобарой**.

Полезно знать графики изобарического процесса на P V и P T диаграммах.



3. Изотермический процесс. $T = const.$

Изотермическим процессом называется процесс, протекающий при постоянной температуре T .

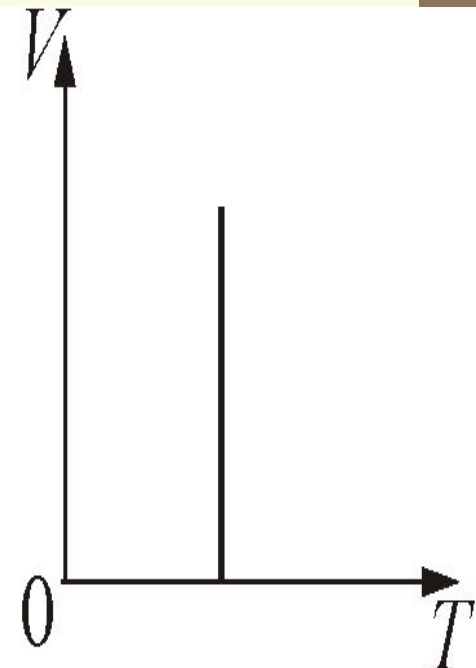
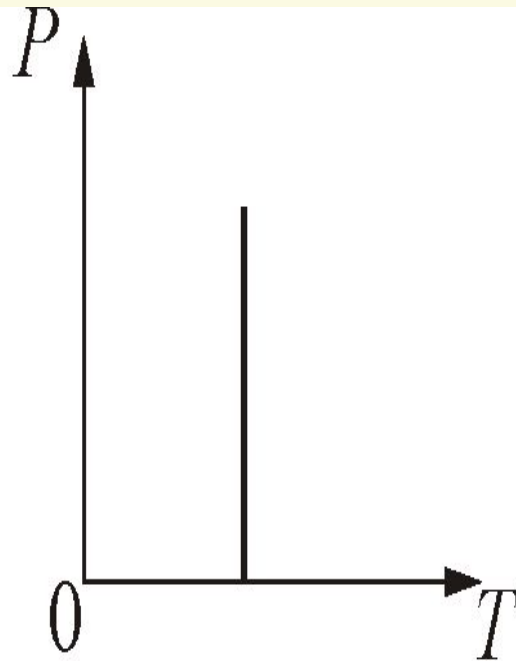
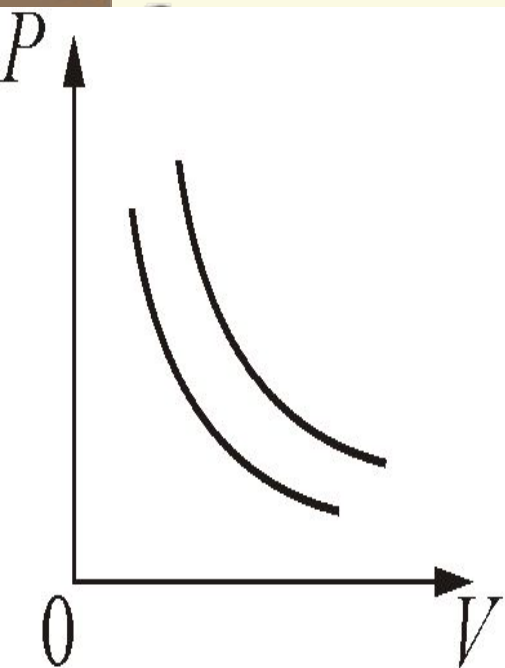
Поведение идеального газа при изотермическом процессе подчиняется **закону**

Бойля-Мариотта: $PV = const$

«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.

Полезно знать графики изотермического процесса на V T и P T диаграммах.



Уравнение изотермы

$$P_1 V_1 = P_2 V_2.$$

4. Адиабатический процесс (изоэнтропийный).

Процесс, происходящий без теплообмена с окружающей средой.

5. Политропический процесс.

Процесс, при котором теплоёмкость газа остаётся постоянной.

Политропический процесс – общий случай всех перечисленных выше процессов.

6. Закон Авогадро.

При одинаковых давлениях и одинаковых температурах, в равных объёмах различных идеальных газов содержится одинаковое число молекул.

В одном моле различных веществ содержится

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

(число Авогадро).

7. Закон Дальтона.

Давление смеси идеальных газов равно сумме парциальных давлений P , входящих в неё газов

$$P_{\text{см}} = P_1 + P_2 + \dots + P_n$$

(P_1 – давление, которое оказывал бы определённый газ из смеси, если бы он занимал весь объём).

8. *Объединённый газовый закон* (Закон Клапейрона).

В соответствии с законами Бойля - Мариотта и Гей-Люссака можно сделать заключение, что **для данной массы газа:**

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \quad \text{или} \quad \frac{PV}{T} = \text{const.}$$

Это *объединённый газовый закон Клапейрона.*

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

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

здесь $\frac{m}{\mu} = \nu$ – число молей. Для одного моля можно записать:

$$PV_{\mu} = RT$$

Если обозначим $\frac{m}{V} = \rho$ – плотность газа, то

$$P = \frac{m}{\mu V} RT = \frac{\rho}{\mu} RT.$$

Если рассматривать *смесь газов*,
заполняющих объём V при температуре T ,
тогда, парциальные давления, можно найти,
как:

$$P_1 = \frac{m_1 RT}{\mu_1 V}, \quad P_2 = \frac{m_2 RT}{\mu_2 V}, \quad \dots \quad P_n = \frac{m_n RT}{\mu_n V}$$

Согласно закону Дальтона: полное давление смеси газа равно сумме парциальных давлений всех газов, входящих в смесь

$$P = P_1 + P_2 + \dots + P_n$$

Отсюда, с учетом вышеизложенного, можно записать

$$PV = \left(\frac{m_1}{\mu_1} + \frac{m_2}{\mu_2} + \dots + \frac{m_n}{\mu_n} \right) RT$$

— ЭТО *уравнение Менделеева-Клапейрона для смеси газов.*