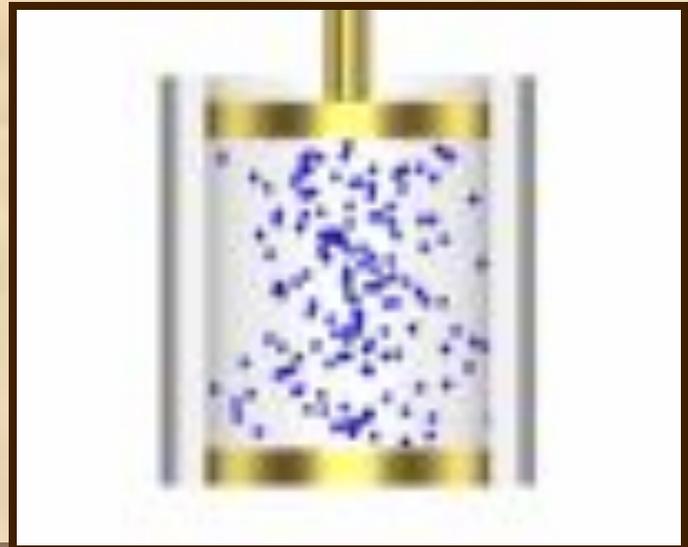
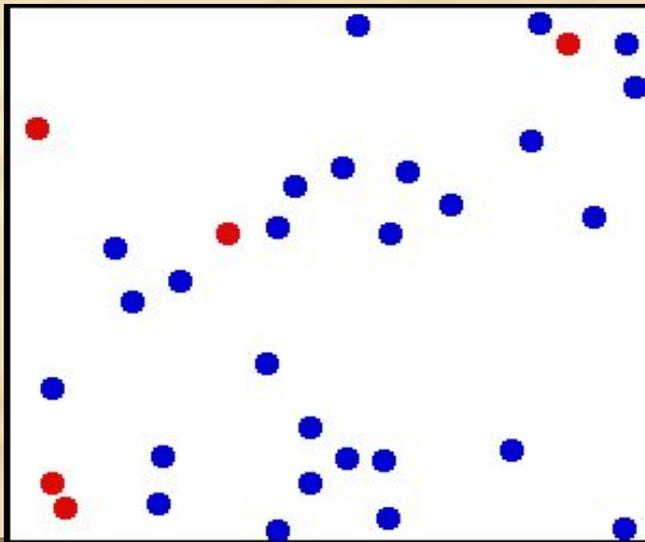


# Термодинамика и статистическая физика



# 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).

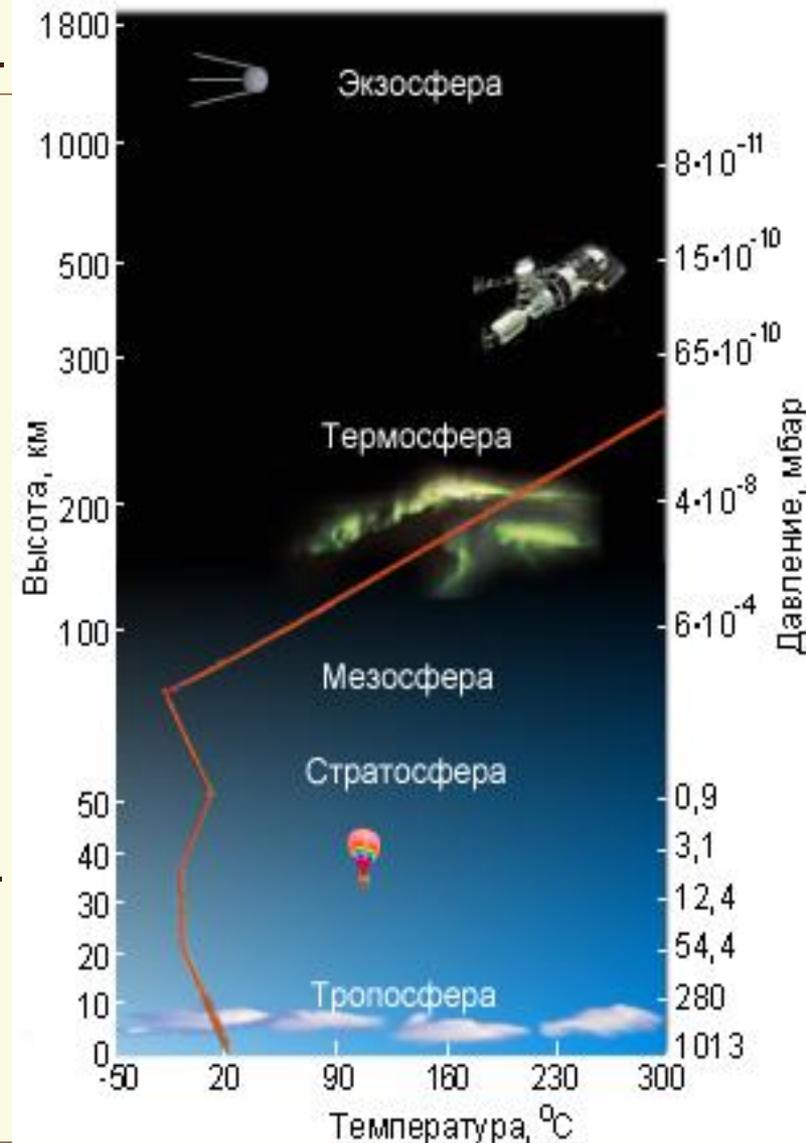


# РАВНОВЕСНЫЕ И НЕРАВНОВЕСНЫЕ СОСТОЯНИЯ

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

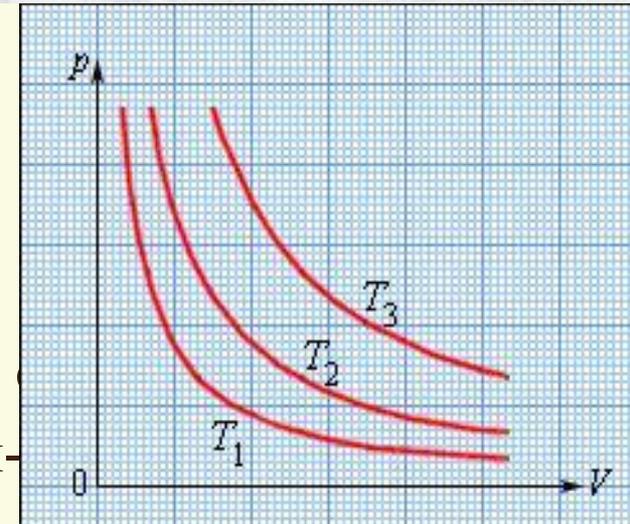
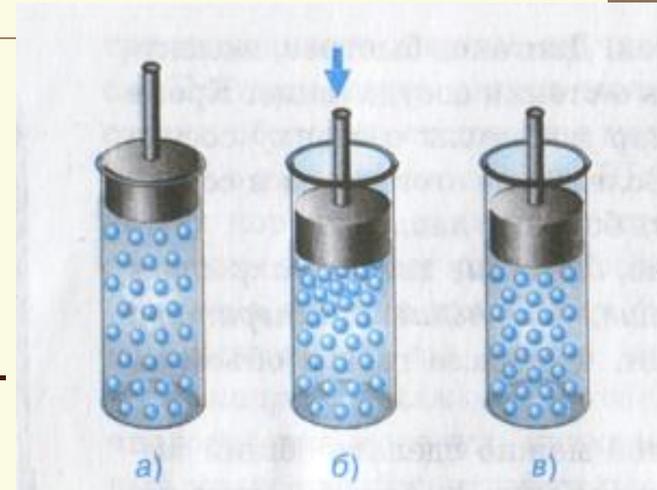
Состояние, в котором хотя бы один из параметров не имеет определенного значения, называется **неравновесным**.

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  $32^{\circ}\text{F}$ , точка кипения воды  $212^{\circ}\text{F}$ .

– *шкала Цельсия* (шведский физик 1742г.) – точка таяния льда  $0^{\circ}\text{C}$ , точка кипения воды  $100^{\circ}\text{C}$ .

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

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**

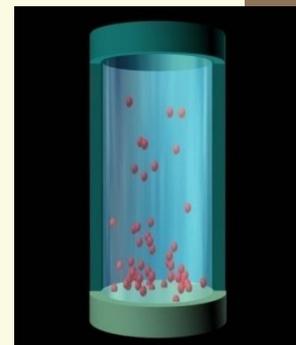
**невзаимодействующих материальных точек**.

## *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.*

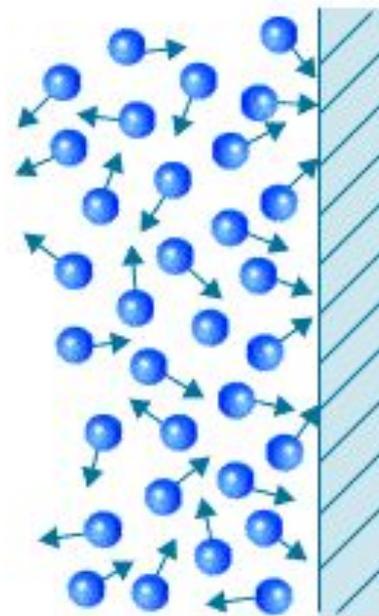
Именно давление чаще всего является единственным сигналом присутствия газа.



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:*

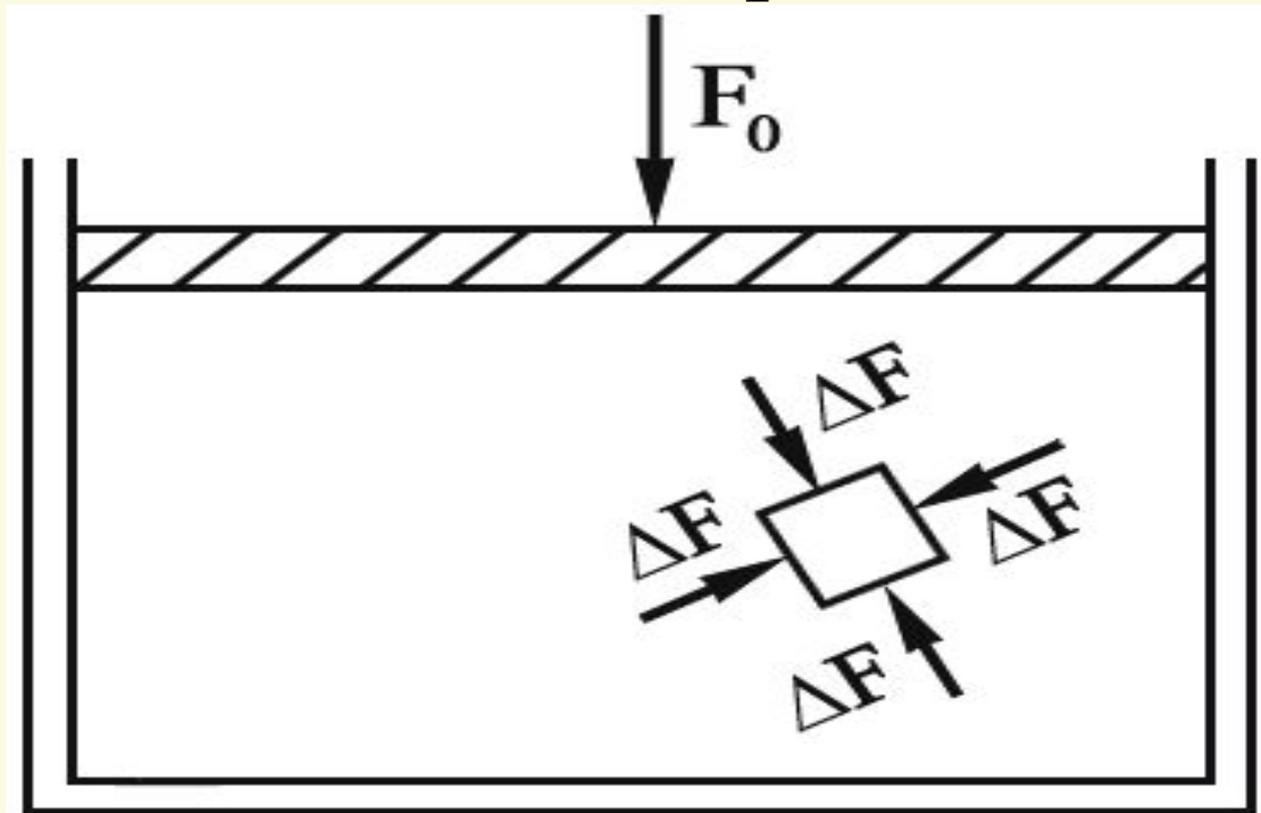
$$P = \frac{\Delta F}{\Delta S}$$

где  $\Delta F$ —сила, действующая на площадь  $\Delta S$ .

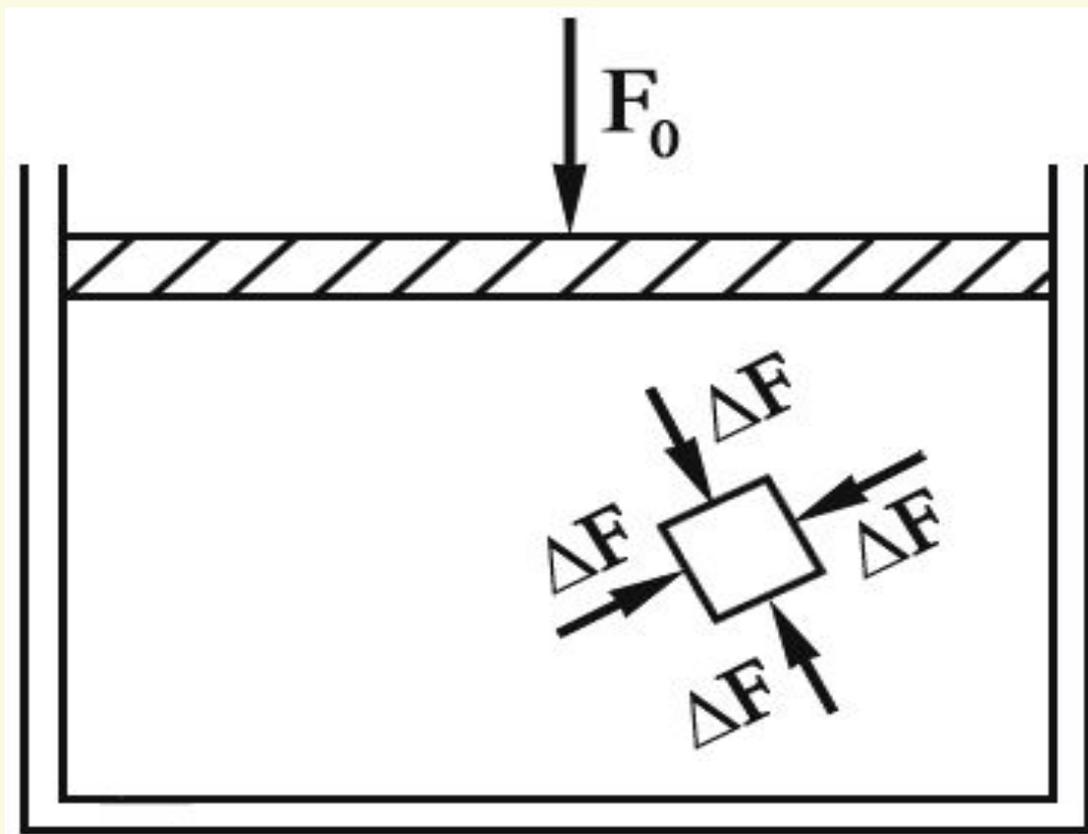


Как возникает давление газа на стенки сосуда?

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

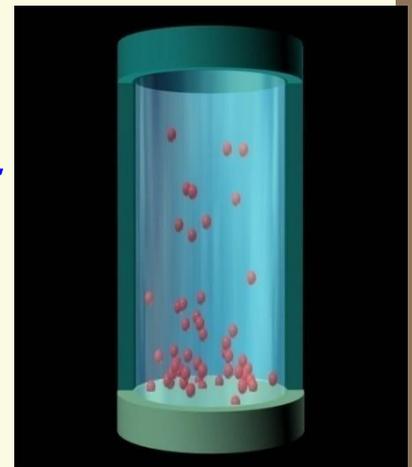


Поскольку среда покоится, на каждую грань куба со стороны среды действует одна и та же сила  $\Delta F$ . В окрестности куба давление равно  $\Delta F/\Delta S$ , где  $\Delta S$  – площадь грани куба.

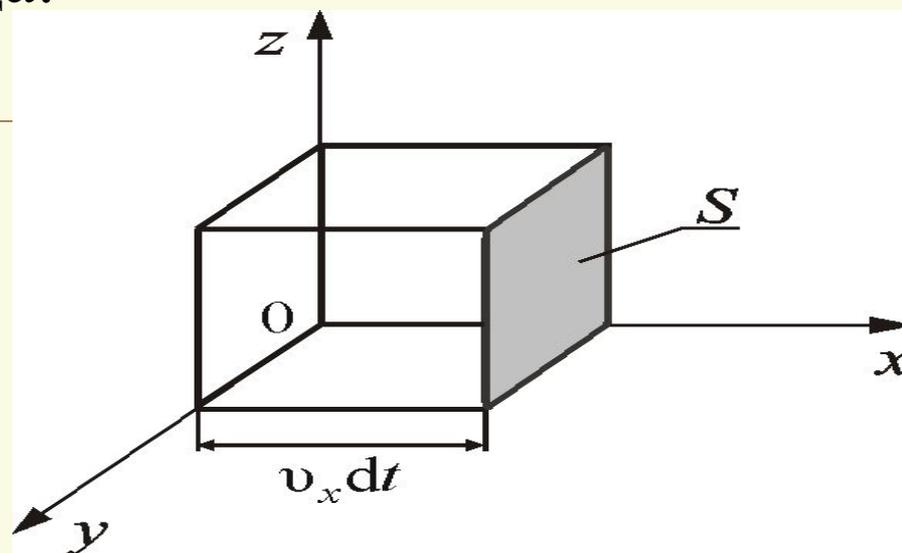


*Внутреннее давление является одним и тем же во всех направлениях, и, во всем объеме независимо от формы сосуда.*

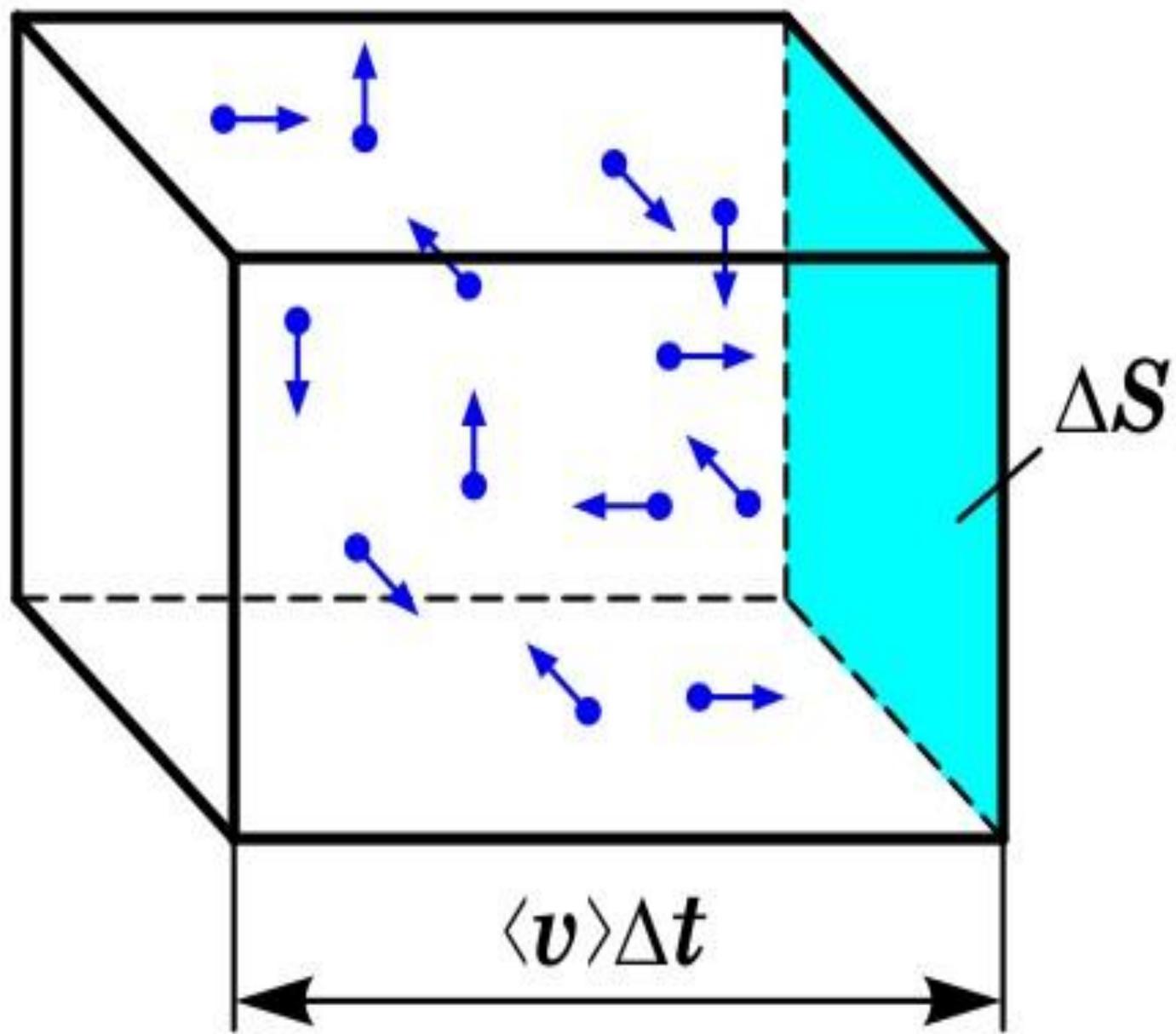
Этот результат называется **законом Паскаля**: *если к некоторой части поверхности, ограничивающей газ или жидкость, приложено давление  $P_0$ , то оно одинаково передается любой части этой поверхности.*



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  $S$ :

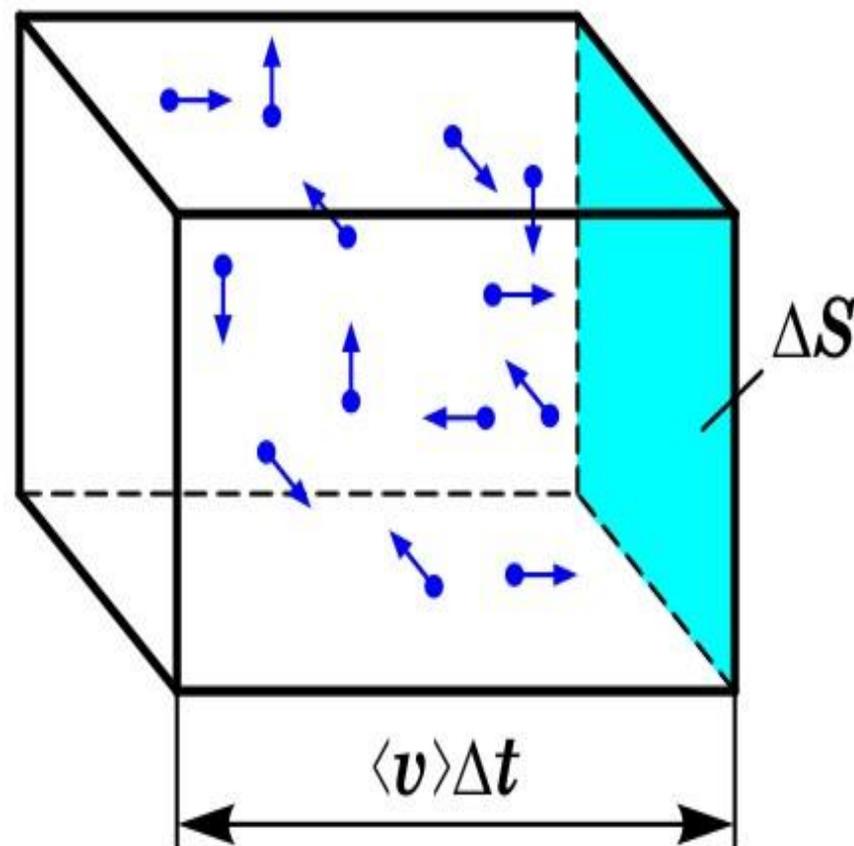
$$F dt = \frac{1}{2} n (2m_0 v_x) v_x S dt = m_0 n v_x^2 S dt.$$

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  $\frac{v^2}{3}$

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

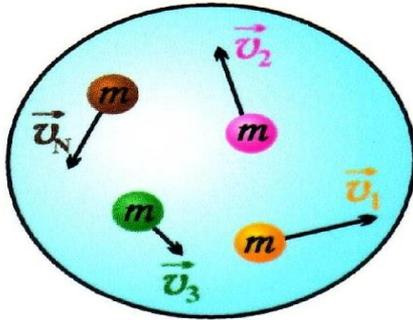
или

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

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



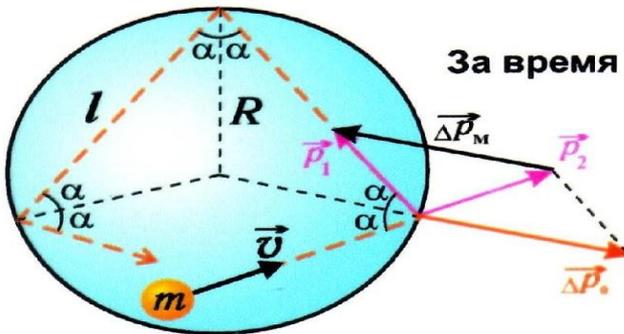
$S = 4\pi R^2$  - площадь поверхности сосуда

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

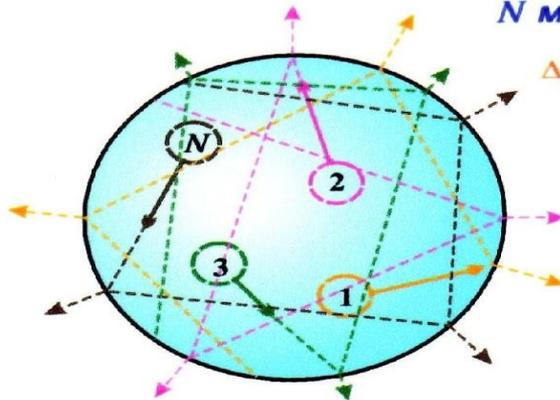
$$\Delta p = \Delta p_1 + \Delta p_2 + \Delta p_3 + \dots + \Delta p_N = \frac{mtN}{R} \frac{\sum_{i=1}^N v_i^2}{N} = \frac{mtN}{R} \langle v^2 \rangle$$

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  $V$ .*

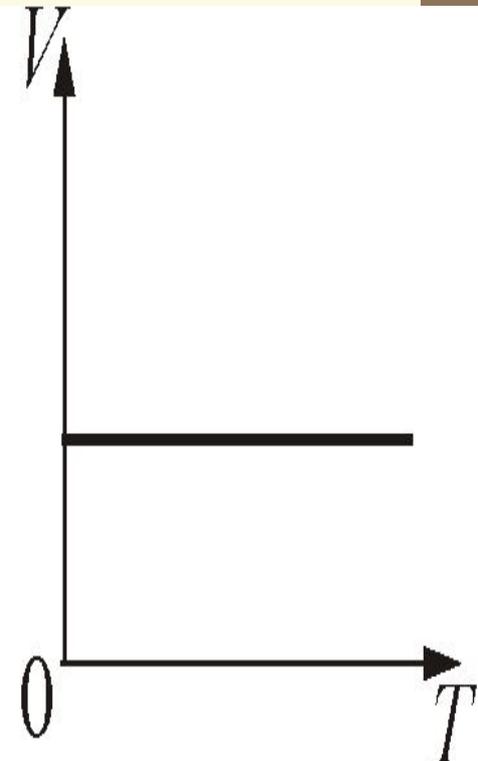
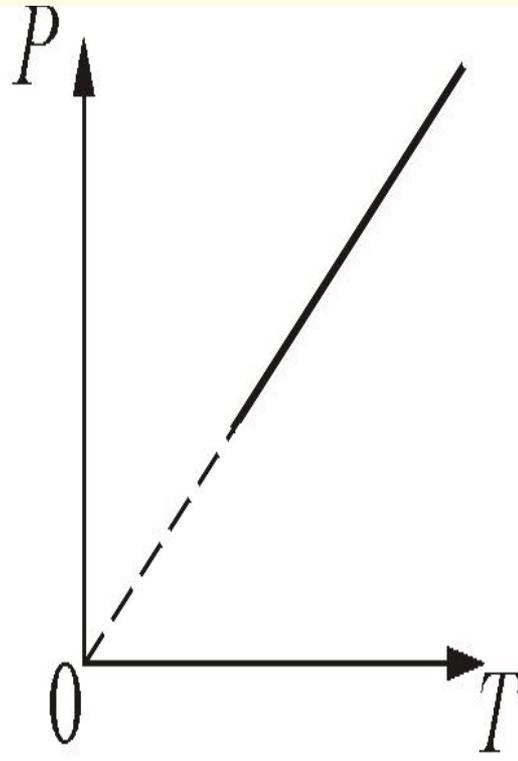
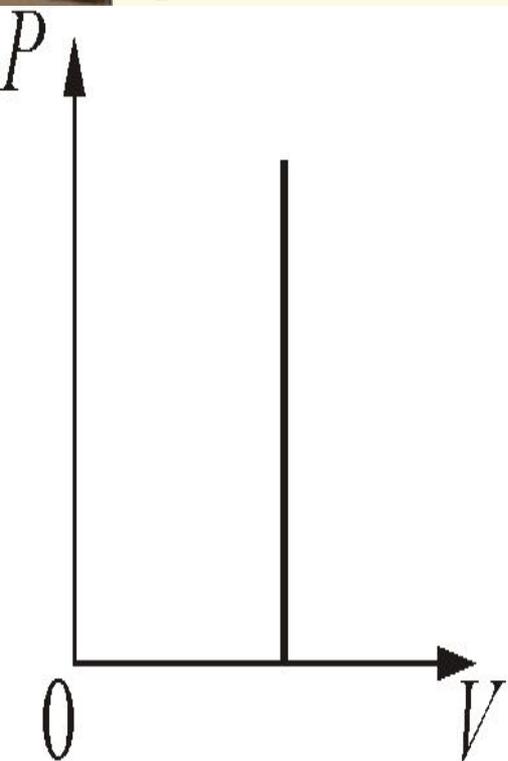
Поведение газа при этом изохорическом процессе подчиняется ***закону Шарля:***

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

«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  $P$** .

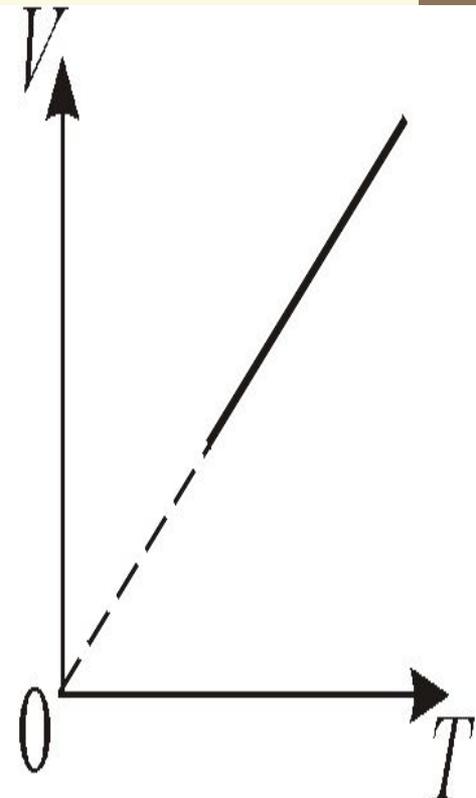
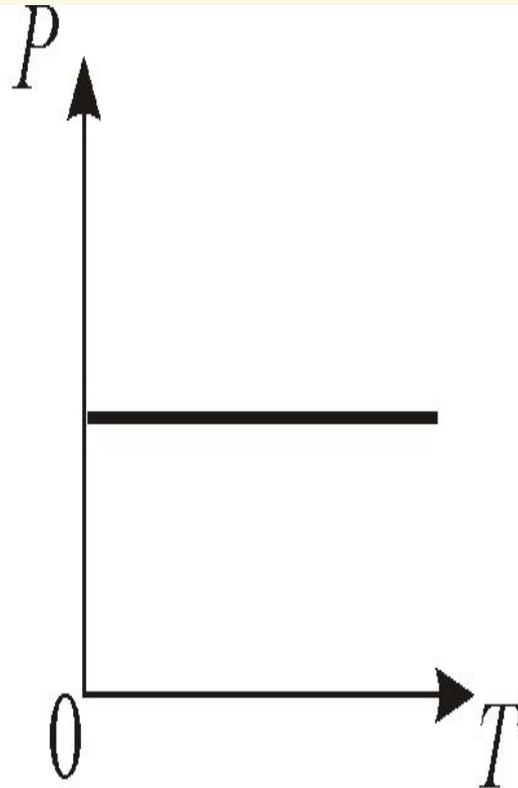
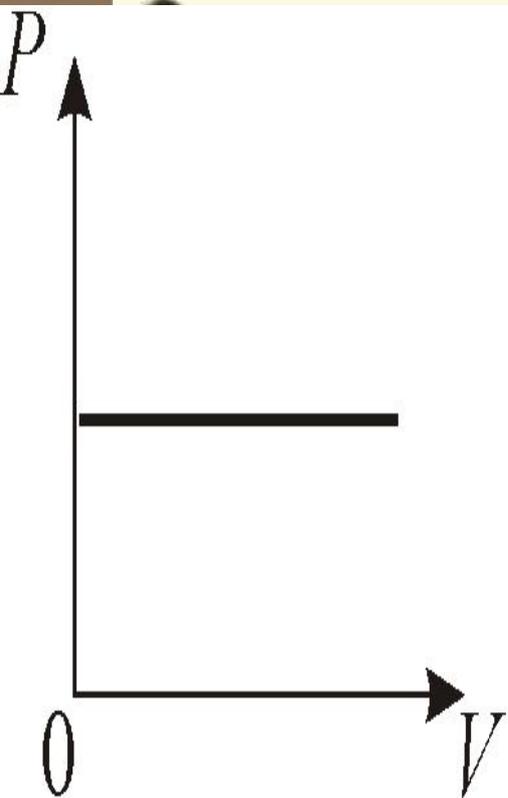
Поведение газа при изобарическом процессе подчиняется **закону Гей-Люссака:**

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

«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. $T = \text{const}$ .***

*Изотермическим процессом называется процесс, протекающий при постоянной температуре  $T$ .*

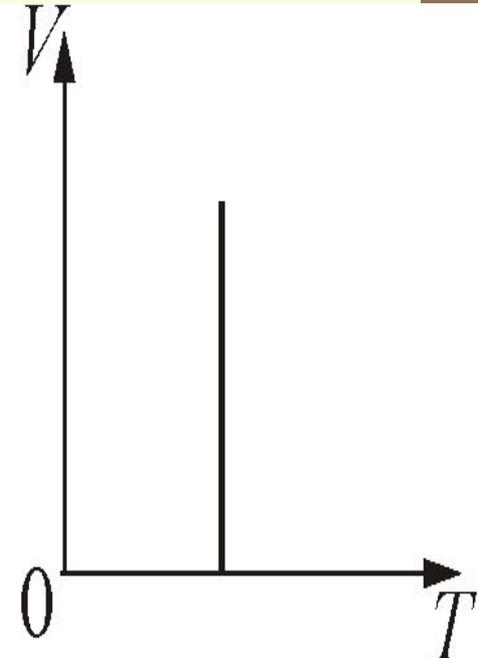
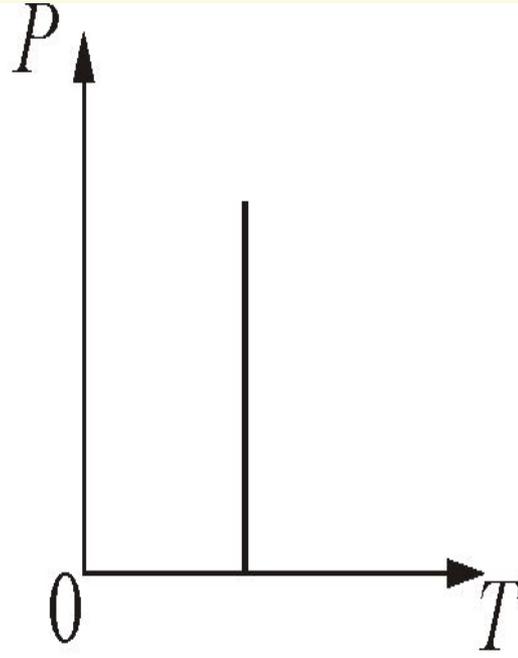
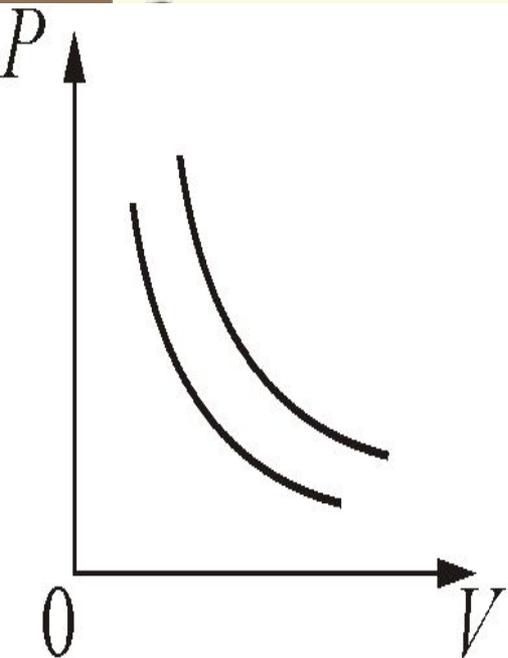
Поведение идеального газа при изотермическом процессе подчиняется **закону**

***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.

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



***Уравнение изотермы***

$$P_1V_1 = P_2V_2.$$

#### *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.*