

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА И ТЕРМОДИНАМИКА

Системы, состоящие из очень большого числа частиц (атомов, молекул и т.д.), называют **макросистемами**. Примером макросистемы может служить **газ**.

Два метода изучения макросистем:

статистический

изучает строение и свойства вещества, исходя из молекулярно-кинетических представлений: любое тело (твердое, жидкое или газообразное) состоит из большого числа малых частиц (атомов, молекул или ионов), находящихся в состоянии непрерывного беспорядочного движения. МКТ истолковывает наблюдаемые свойства тел как суммарный результат действия молекул, пользуясь статистическими методами: т.е. МКТ не интересуется движением отдельных молекул, но оперирует со средними величинами, характеризующими движение всей совокупности молекул.

термодинамический

изучает свойства веществ и изменение их состояний путем анализа процессов превращения энергии в них без рассмотрения движения отдельных частиц, из которых они состоят. В основе термодинамики лежит несколько фундаментальных законов, установленных в результате обобщений опытных фактов.

Молекулярно-кинетическая теория (МКТ) и термодинамика, подходя к рассмотрению изменений состояния вещества с различных точек зрения, дополняют друг друга, образуя по существу одно целое.

Состояние системы. Термодинамические параметры и процессы

Термодинамическими параметрами (или параметрами состояния) системы называются физические величины, служащие для характеристики состояния системы. В качестве термодинамических параметров используются температура T , давление p и объем V .

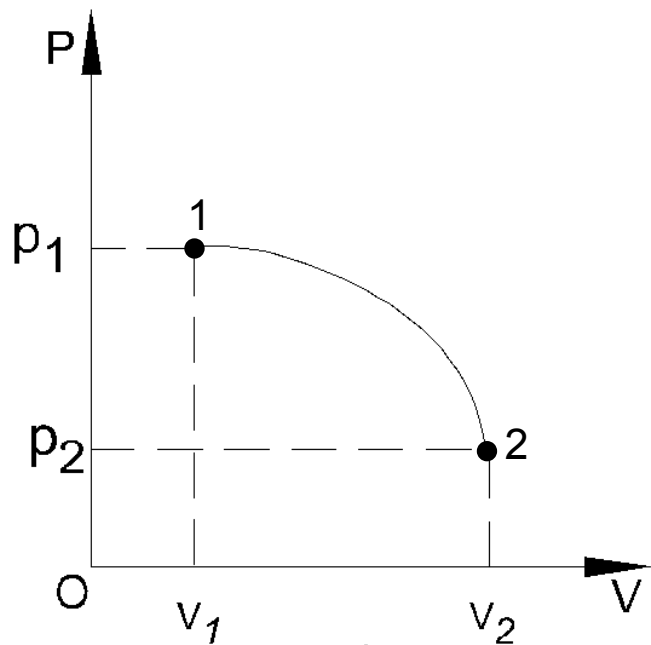
Состояние системы называется **равновесным**, если все ее параметры остаются неизменными произвольно долгое время при постоянных внешних условиях. Состояние системы, в котором хотя бы один из параметров не имеет определенного значения, называется **неравновесным**.

Термодинамическим процессом называется процесс перехода системы из одного состояния в другое.

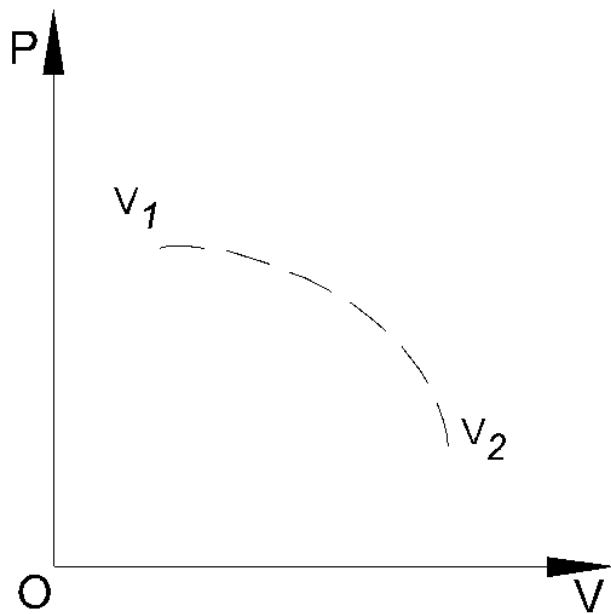
Всякий термодинамический процесс связан с нарушением равновесия системы. Следовательно, при протекании какого-либо процесса система последовательно проходит через неравновесные состояния. Однако, при достаточно медленном протекании реального процесса (например, медленное сжатие газа, находящегося в цилиндре под поршнем) состояние системы в каждый момент времени можно считать равновесным, и бесконечно медленный процесс будет состоять из последовательных равновесных состояний. Таким образом, процесс называется **равновесным или квазистатическим**, если он состоит из последовательных равновесных состояний.

При изменении направления равновесного процесса (например, замене сжатия газа расширением) система будет проходить через те же состояния, что и при прямом процессе, но в обратной последовательности. Поэтому **равновесные процессы являются обратимыми**.

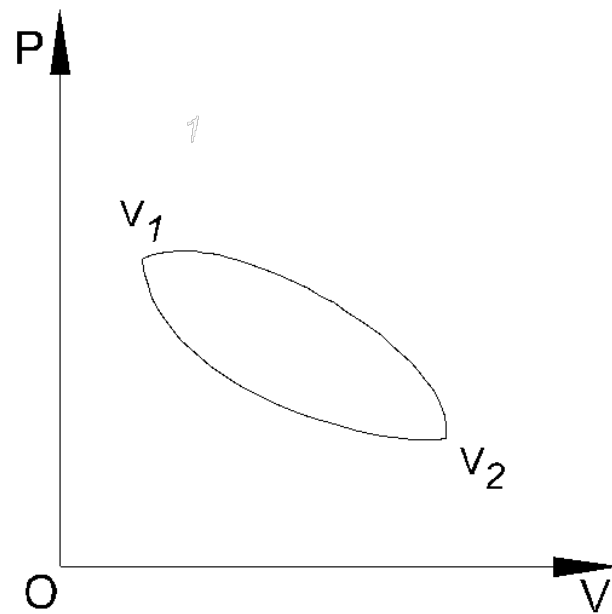
Круговым процессом или **циклом** называют такой процесс, в результате которого термодинамическая система возвращается в исходное состояние.



а)



б)



в)

Равновесное состояние системы может быть изображено точкой. Например, на рисунке а точка 1 соответствует равновесному состоянию системы, имеющему давление p_1 и объем V_1 . *Неравновесное состояние не может быть изображено таким же способом, как равновесное.*

Равновесный процесс перехода системы из состояния 1 в состояние 2 изображен на рисунке а.

Неравновесные процессы условно изображаются штриховыми линиями (рисунок б).

Равновесные круговые процессы изображаются в виде замкнутых кривых (рисунок в).

Уравнение состояния. Основные положения МКТ

Параметры состояния системы, находящейся в равновесном состоянии, связаны между собой определенной функциональной зависимостью типа

$$f(p, V, T) = 0$$

Соотношение, определяющее связь между параметрами состояния какой-либо системы, называется **уравнением состояния системы**.

Уравнение состояния в статистической физике выводится теоретически, а в термодинамике получается опытным путем, и в этом состоит взаимосвязь статистического метода исследования с термодинамическим методом.

Молекулярная физика базируется на молекулярно-кинетической теории строения вещества (**МКТ**), **исходными положениями** которой являются следующие:

- все вещества состоят из очень большого числа частиц (атомов, молекул или ионов)
- частицы вещества находятся в непрерывном хаотическом движении (это движение называется **тепловым**);
- частицы вещества взаимодействуют между собой, причем это взаимодействие существенно зависит от типа частиц и расстояния между ними.

Массы и размеры молекул

Моль – единица измерения количества вещества.

1 моль любого вещества содержит одно и то же количество частиц (атомов, молекул). Это число называется **числом Авогадро**:

$$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$$

Количество вещества:

$$\nu = \frac{N}{N_A},$$

N – число молекул.

Молярная масса – масса одного моля вещества:

$$\mu = m_0 N_A,$$

m_0 – масса одной молекулы.

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

Идеальный газ

Для описания свойств каких-либо объектов обычно пользуются **модельными представлениями**. Вид модели выбирается в зависимости от характера решаемой задачи. В частности, при исследовании свойств достаточно разреженных газов в молекулярной физике применяется модель так называемого **идеального газа**.

Идеальным газом называется газ, молекулы которого не взаимодействуют друг с другом на расстоянии и имеют малые собственные размеры.

Кроме того, считается, что:

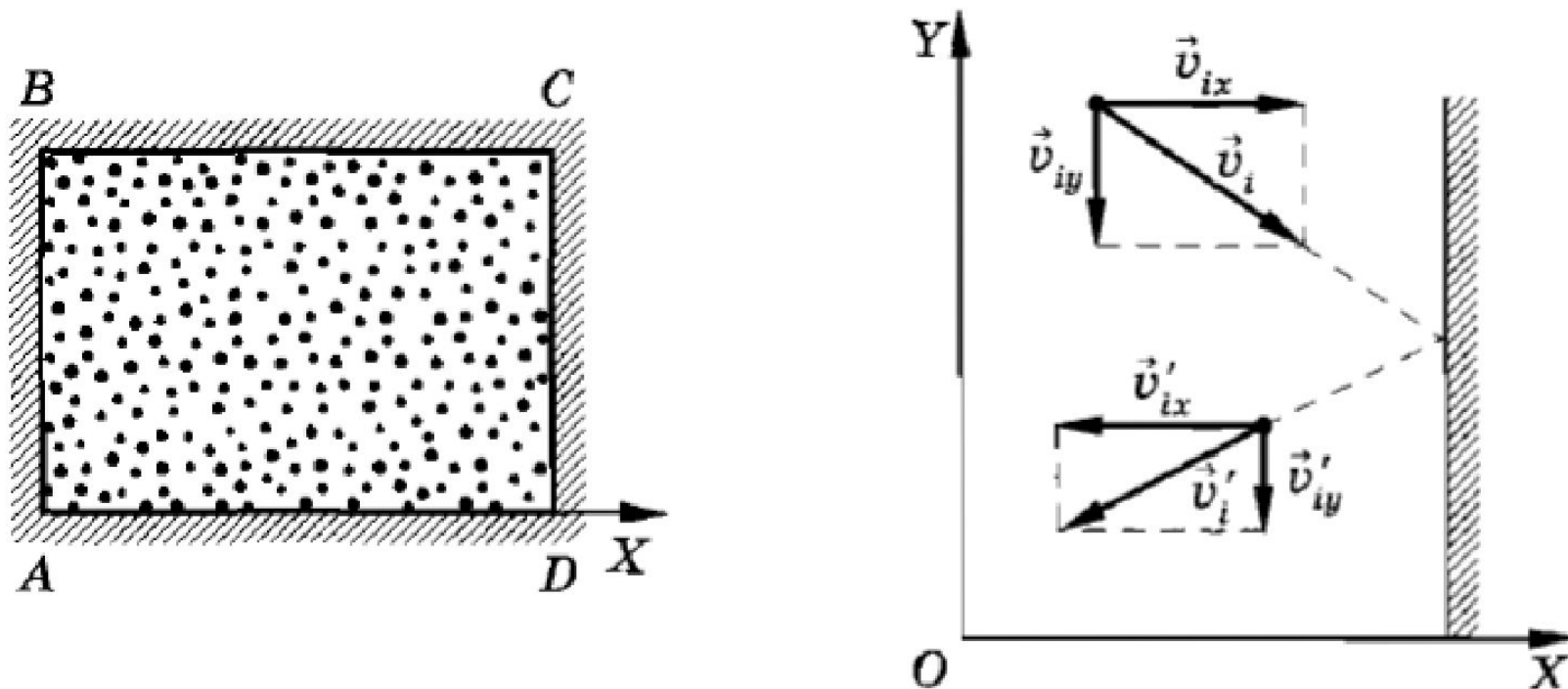
- молекулы идеального газа при взаимных столкновениях и ударах о стенки сосуда ведут себя как абсолютно упругие шарики;
- движение каждой молекулы идеального газа подчиняется законам классической механики, при этом между столкновениями каждая молекула движется равномерно и прямолинейно;
- связи между атомами в многоатомных молекулах идеального газа абсолютно жесткие (это положение нарушается при высоких температурах газа: атомы получают возможность совершать колебания друг относительно друга, и связи между ними в этом случае следует считать упругими).

ОСНОВНОЕ УРАВНЕНИЕ МКТ.

Давление идеального газа.

Давление – результат столкновения молекул газа со стенками сосуда. При таких столкновениях молекулы передают стенкам импульс. Полученный в единицу времени единицей поверхности стенки импульс и определяет давление:

столкновение → передача стенке импульса → сила на стенку

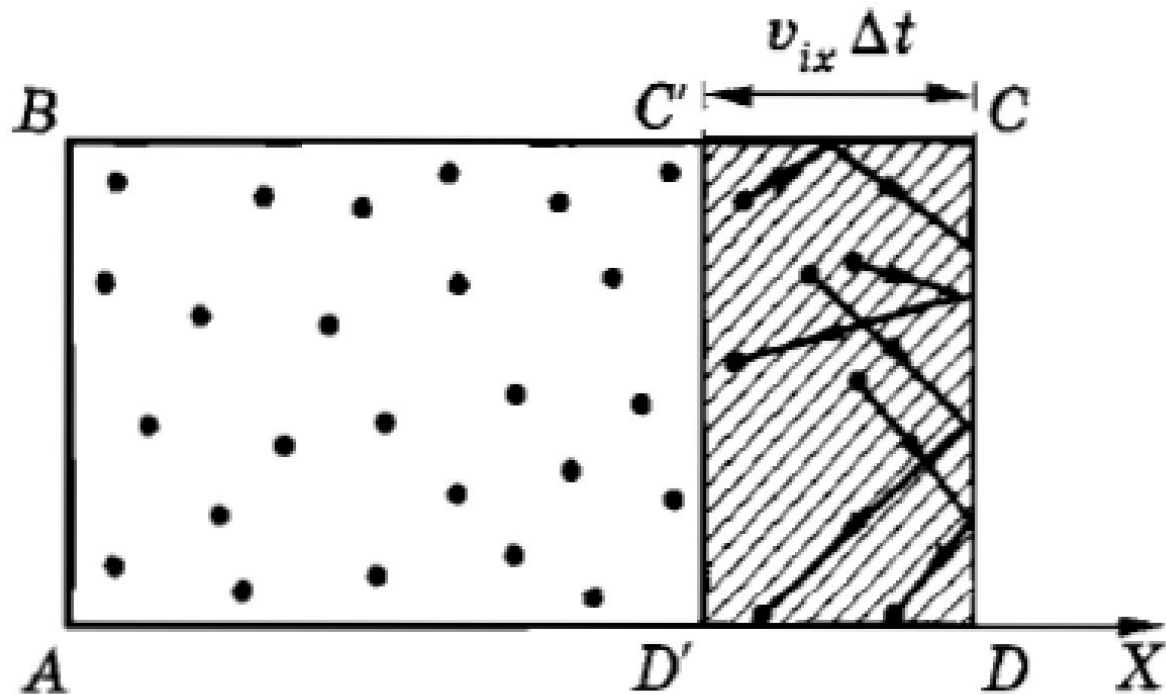


столкновения со стенками –
абсолютно упругие:

$$v'_{ix} = -v_{ix},$$

$$v'_{iy} = v_{iy}, \quad v'_{iz} = v_{iz}$$

$$\Delta p_x^{\text{молекулы}} = m_0 v'_{ix} - m_0 v_{ix} = -2m_0 v_{ix} \Rightarrow \Delta p_{ix_0}^{cm} = 2m_0 v_{ix}$$



число молекул со скоростями $v_{ix} > 0$, которые за время Δt долетят до рассматриваемой стенки сосуда:

$$N_i = n_i v_{ix} S \Delta t$$

n_i - концентрация молекул i -той группы (число молекул в единице объема, составляющие скоростей которых близки к $v_{ix} > 0$)

Импульс, который молекулы со скоростями, близкими к $v_{ix} > 0$, передают стенке за время Δt :

$$\Delta p_{ix}^{cm} = 2n_i m_0 v_{ix}^2 S \Delta t$$

Импульс, который все молекулы, летящие к стенке, передают за время Δt :

$$\Delta p_x^{cm} = 2m_0 S \Delta t \sum_{v_{ix} > 0} n_i v_{ix}^2$$

Средний квадрат проекции скорости на ось X :

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{\sum n_i v_{ix}^2}{n}$$

Все направления равновероятны::

$$\sum_{v_{ix}>0} n_i v_{ix}^2 = \frac{1}{2} \sum_{v_{ix}} n_i v_{ix}^2,$$

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle,$$

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

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

$$\Delta p_x^{cm} = 2m_0 S \Delta t \sum_{v_{ix}>0} n_i v_{ix}^2,$$

$$\Delta p_x^{cm} = m_0 S \Delta t \sum_{v_{ix}} n_i v_{ix}^2,$$

$$\Delta p_x^{cm} = n m_0 \langle v_x^2 \rangle S \Delta t,$$

$$\Delta p_x^{cm} = \frac{1}{3} n m_0 \langle v^2 \rangle S \Delta t$$

$$p = \frac{1}{3} n m_0 \langle v^2 \rangle$$

Давление – импульс,
переданный в единицу
времени единице
поверхности

Средняя квадратичная скорость:

$$\langle v^2 \rangle = \frac{\sum n_i v_i^2}{n}$$

Давление идеального газа:

$$p = \frac{1}{3} n m_0 \langle v^2 \rangle$$

Средняя кинетическая энергия
поступательного движения молекулы:

$$\langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle = \frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{2}$$

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

ТЕМПЕРАТУРА

Температура характеризует состояние теплового равновесия макроскопической системы: во всех частях системы, находящейся в состоянии теплового равновесия, температура имеет одно и то же значение.

К отдельным молекулам понятие температуры неприменимо.

С точки зрения МКТ температура – мера средней кинетической энергии хаотического движения молекул в макроскопических телах:

$$\langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle = \frac{3}{2} kT$$

$$\langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle -$$

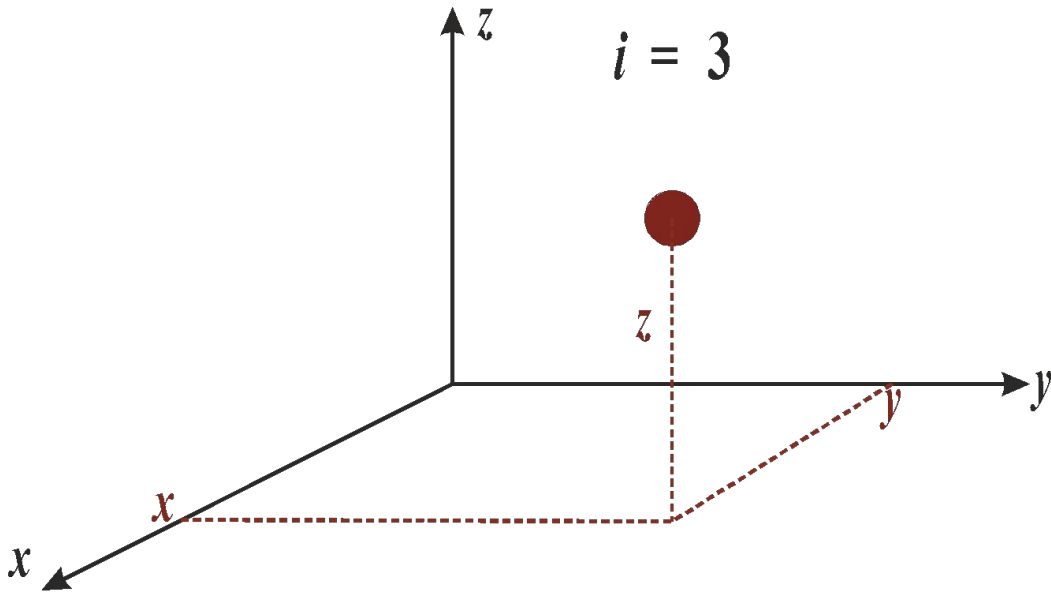
*средняя кинетическая энергия
поступательного движения
молекул*

$$k = 1.38 \cdot 10^{-23}$$

Дж/К – постоянная Больцмана

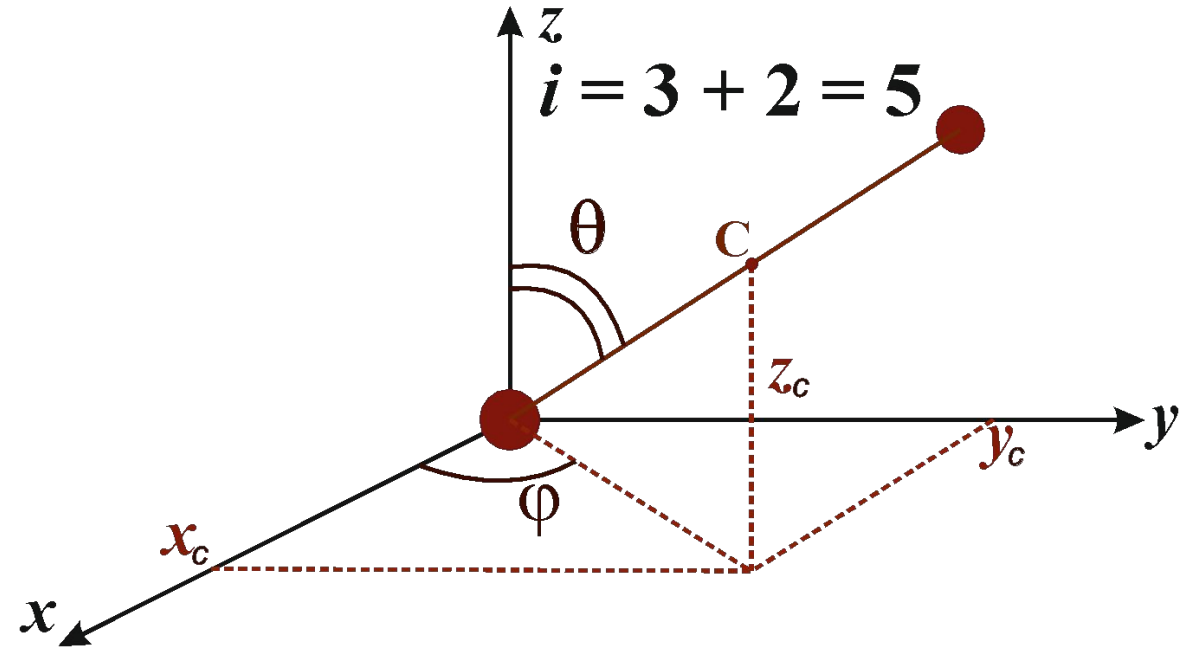
Число степеней свободы молекулы

Число степеней свободы – число независимых координат, с помощью которых можно однозначно задать положение системы в пространстве.



одноатомная молекула

три поступательные степени свободы: x, y, z



двухатомная молекула

три поступательные степени свободы: x_c, y_c, z_c
две вращательные степени свободы: θ, φ

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

Теорема о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы:

в состоянии теплового равновесия на каждую степень свободы приходится в среднем одна и та же кинетическая энергия

$$\langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle = \frac{3}{2} kT, \quad i_{\text{пост}} = 3$$

Т.е. на каждую поступательную степень свободы приходится в среднем энергия $\frac{1}{2} kT$



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

средняя энергия
молекулы

$$p = \frac{2}{3} n \langle \varepsilon_{nocm} \rangle$$



$$p = nkT$$

$$\langle \varepsilon_{nocm} \rangle = \frac{3}{2} kT$$

$$p = \frac{1}{3} n m_0 \langle v^2 \rangle$$



$$v_{cpkv} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}}$$

**Уравнение состояния идеального газа.
Газовые законы.**

$$p = nkT = \frac{N}{V}kT,$$

$$n = \frac{N}{V}, \quad N = \nu N_A,$$

$$pV = \nu N_A kT$$

$R = N_A k = 8.31$ Дж/моль·К –
универсальная газовая постоянная

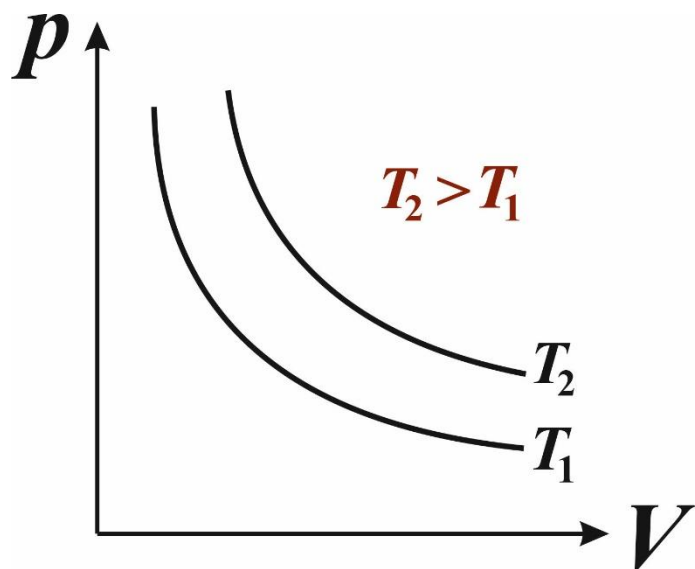
$$pV = \nu RT$$

ИЗОПРОЦЕССЫ:

$$v = const, \quad \frac{pV}{T} = const$$

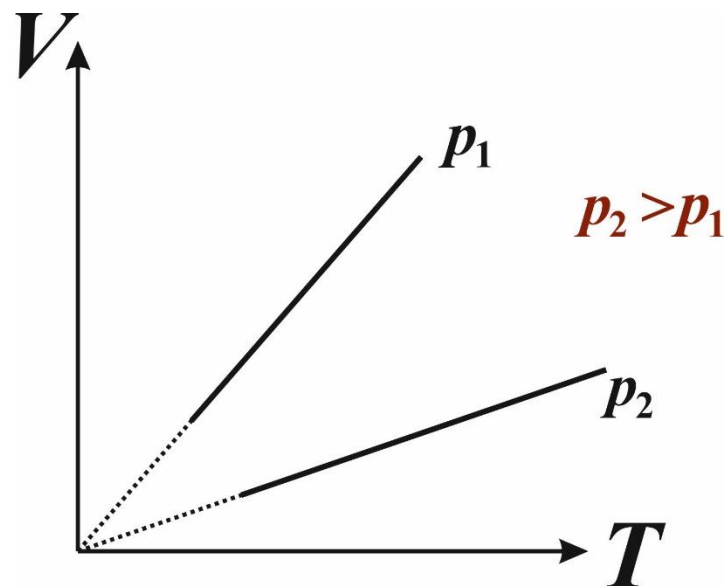
1. Изотермический

$$T = const, \\ pV = const$$



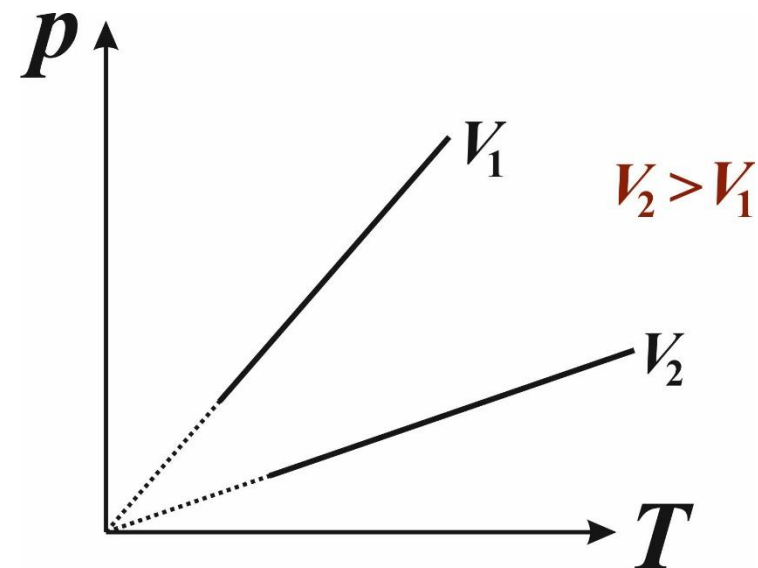
2. Изобарический

$$p = const, \quad \frac{V}{T} = const$$



3. Изохорический

$$V = const, \quad \frac{p}{T} = const$$

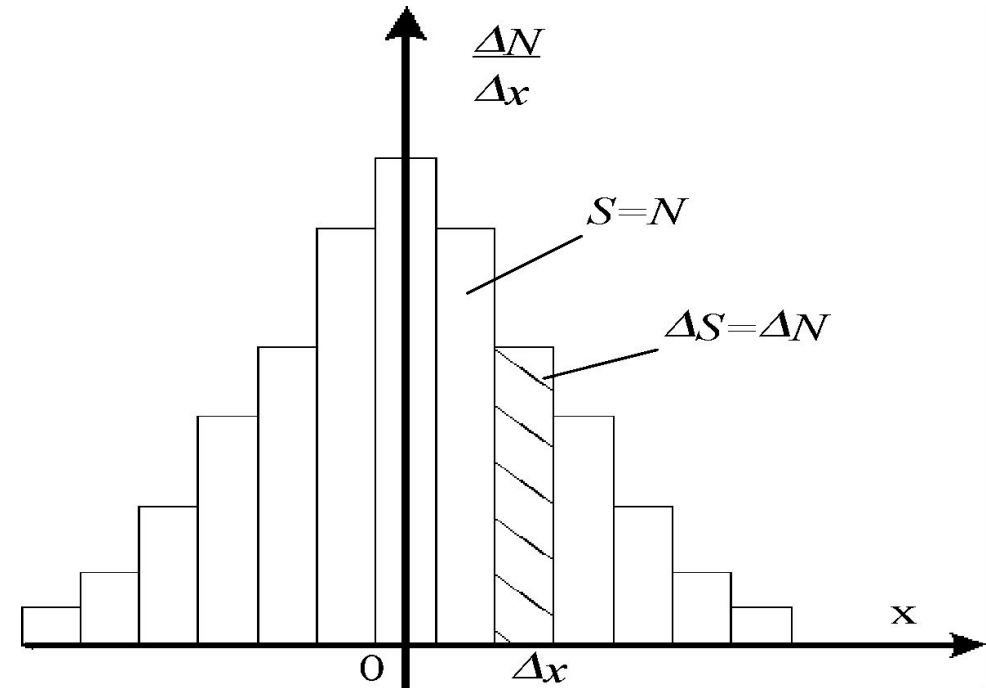
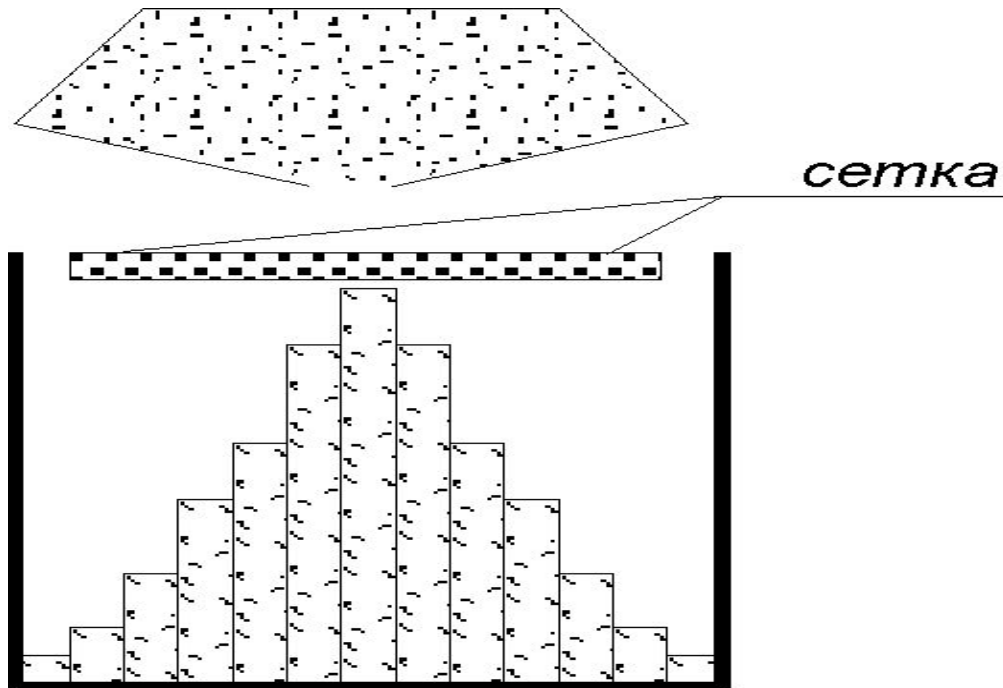


СТАТИСТИЧЕСКИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Представление о функции распределения случайной величины

Пусть в ящик, разделенный перегородками на ряд узких отсеков одинаковой ширины Δx и закрытый несколькими слоями металлической сетки, через воронку насыпается мелкий сухой песок. Вследствие случайных отклонений песчинка может попасть в любой из отсеков. Но в распределении частиц по отсекам есть закономерность: в отсек под воронкой попадает наибольшее число песчинок, а по мере удаления от этого отсека число песчинок в отсеках уменьшается.

ΔN – число песчинок, попавших в один из отсеков шириной Δx , $\Delta N/N$ – вероятность попадания песчинки в соответствующий отсек (N – общее число песчинок).

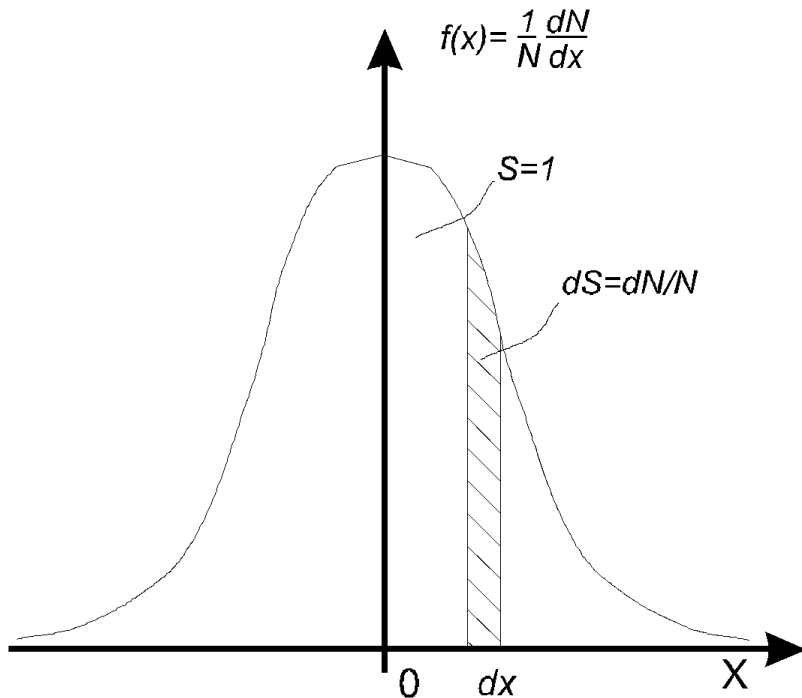


При уменьшении ширины отсека (в пределе $\Delta x \rightarrow 0$) ступенчатая диаграмма перейдет в плавную линию $f(x)$.

Функция $f(x)$ называется **функцией распределения**:

$$f(x) dx = \frac{dN}{N} = dP$$

вероятность попадания песчинки в точку, имеющую координату в интервале от x до $x+dx$



Площадь под кривой: $\int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx = 1$

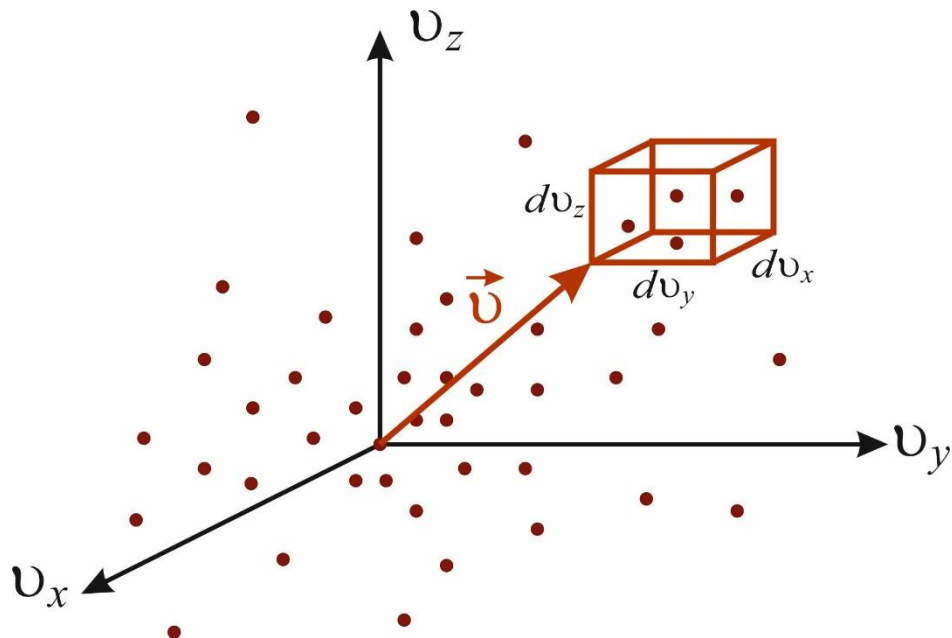
Среднее значение x : $\bar{x} = \int_{-\infty}^{\infty} x f(x) dx$

Среднее значение x^2 : $\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 f(x) dx$

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛ ПО СКОРОСТЯМ (РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МАКСВЕЛЛА)

Молекулы газа, участвуя в непрерывном хаотическом движении, сопровождающемся многочисленными столкновениями их друг с другом, в каждый момент времени обладают разными по модулю и направлению скоростями. То, что в газе имеются молекулы как с очень большими, так и с очень малыми скоростями, подтверждается опытами по их измерению.

И хотя скорости отдельных молекул газа непостоянны, в состоянии теплового равновесия существует некоторое стационарное распределение молекул по модулям скоростей, то есть доля молекул со скоростями в том или ином диапазоне не изменяется.



$$\frac{dN}{N} = f(\vec{v}) dv_x dv_y dv_z$$

доля молекул,
компоненты скоростей которых
лежат в интервалах между
 v_x и $v_x + dv_x$, v_y и $v_y + dv_y$, v_z и $v_z + dv_z$.

$$\varphi(v_x) dv_x$$

вероятность того,
что x -составляющая
скорости молекулы
лежит в интервале от
 v_x до $v_x + dv_x$
(две другие составляющие
при том могут быть какими
угодно)

$$\varphi(v_y) dv_y$$

вероятность того,
что y -составляющая
скорости молекулы
лежит в интервале от
 v_y до $v_y + dv_y$
(две другие составляющие
при том могут быть какими
угодно)

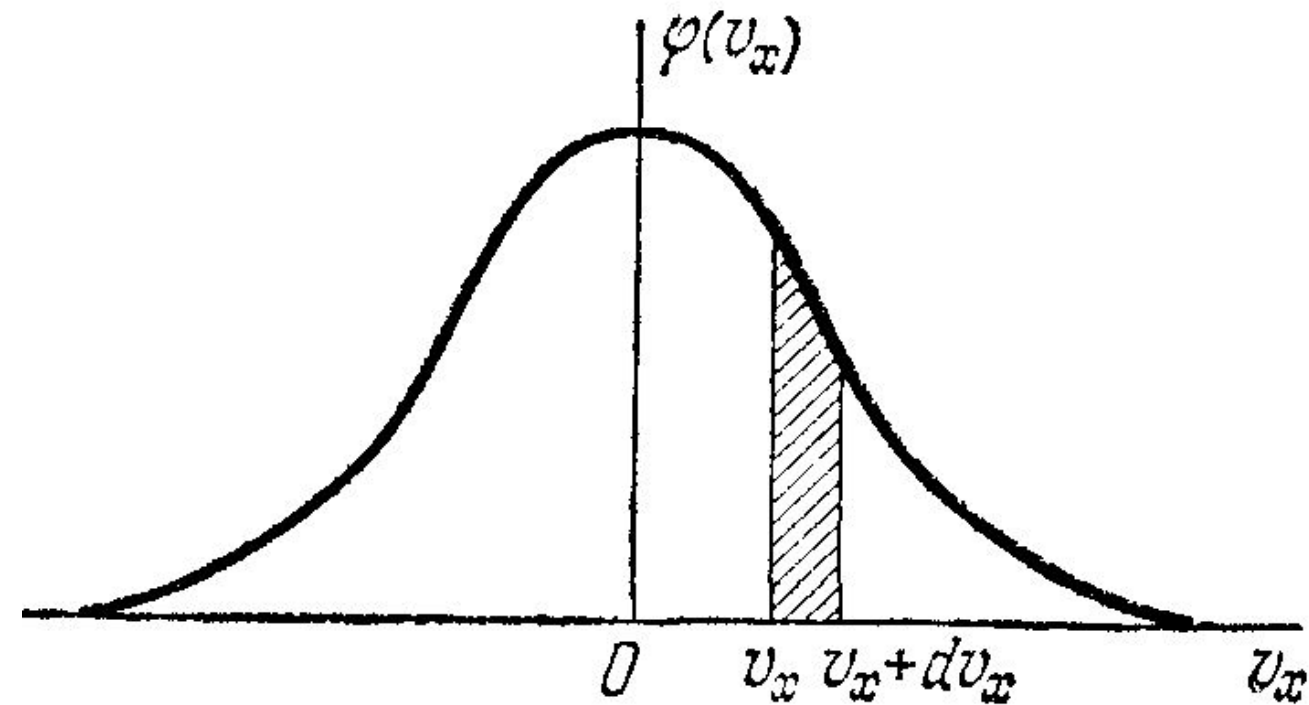
$$\varphi(v_z) dv_z$$

вероятность того,
что z -составляющая
скорости молекулы
лежит в интервале от
 v_z до $v_z + dv_z$
(две другие составляющие
при том могут быть какими
угодно)

Идея Максвелла:

попадания компонент скорости молекулы в интервалы
($v_x; v_x + dv_x$), ($v_y; v_y + dv_y$) и ($v_z; v_z + dv_z$) – **независимые** события:

$$f(\vec{v}) = \varphi(v_x) \varphi(v_y) \varphi(v_z)$$



$$\varphi(v_x) = A e^{-\alpha v_x^2}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi(v_x) dv_x = 1 \Rightarrow A = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}$$

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle = \frac{kT}{m_0}, \quad \langle v_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 \varphi(v_x) dv_x \Rightarrow \alpha = \frac{m_0}{2kT}$$

$$\varphi(v_x) = \sqrt{\frac{m_0}{2\pi kT}} \exp^{-\frac{m_0 v_x^2}{2kT}}$$

$$\varphi(v_y) = \sqrt{\frac{m_0}{2\pi kT}} \exp^{-\frac{m_0 v_y^2}{2kT}}$$

$$\varphi(v_z) = \sqrt{\frac{m_0}{2\pi kT}} \exp^{-\frac{m_0 v_z^2}{2kT}}$$

$$f(\mathbf{v}) = \varphi(v_x) \varphi(v_y) \varphi(v_z)$$

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

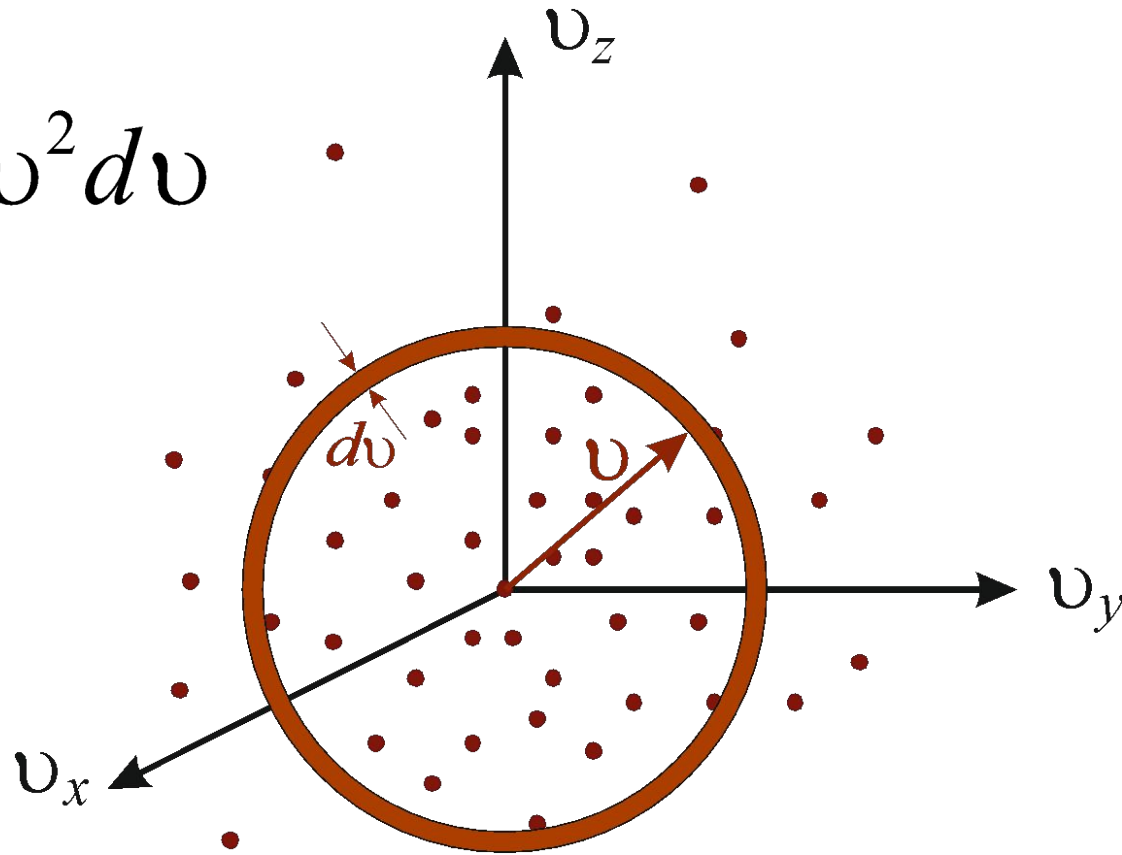
$$F(v) = \frac{dN}{Ndv}$$

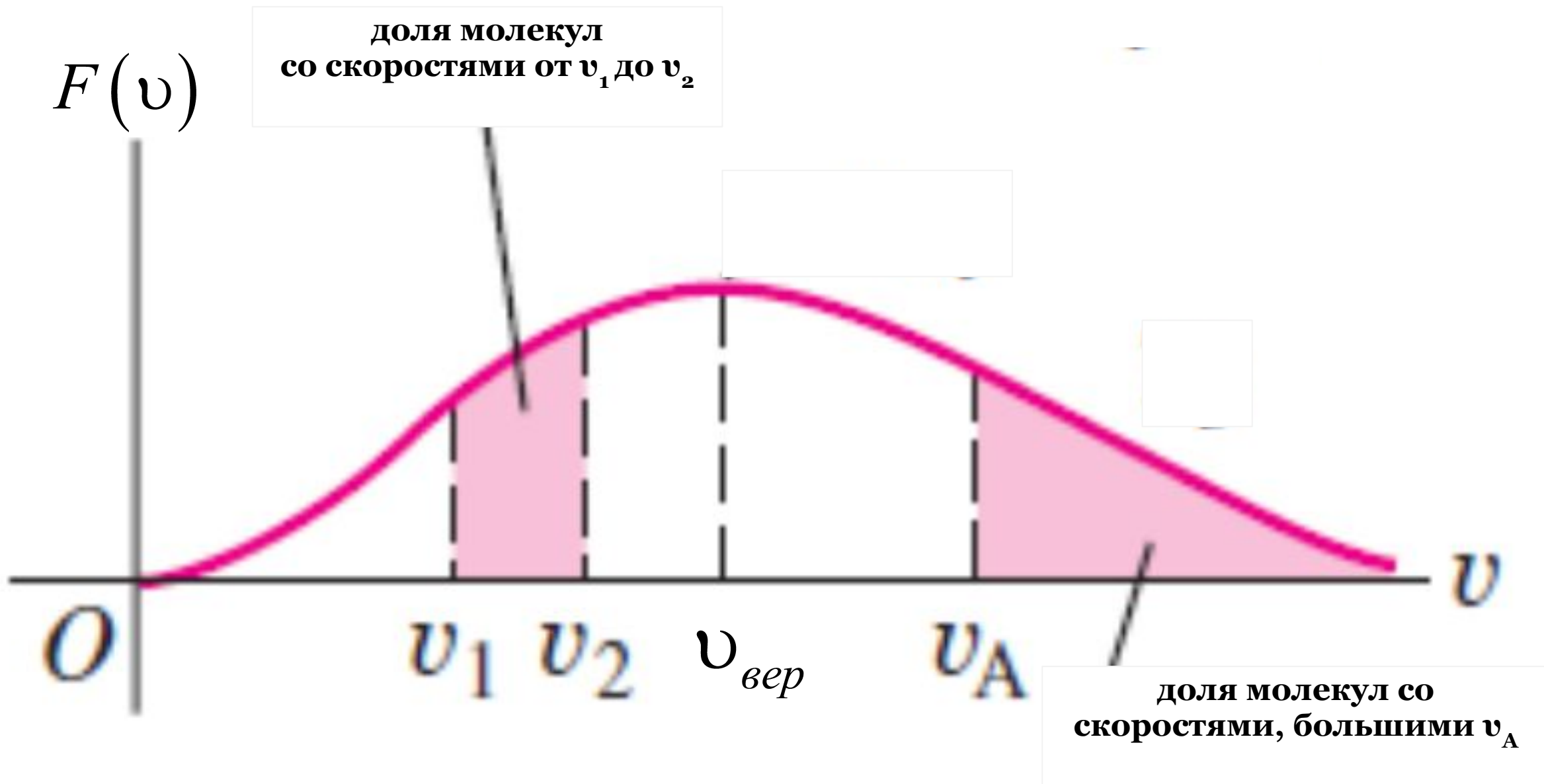
вероятность того, что модуль скорости
наугад выбранной молекулы
лежит в интервале от v до $v+dv$

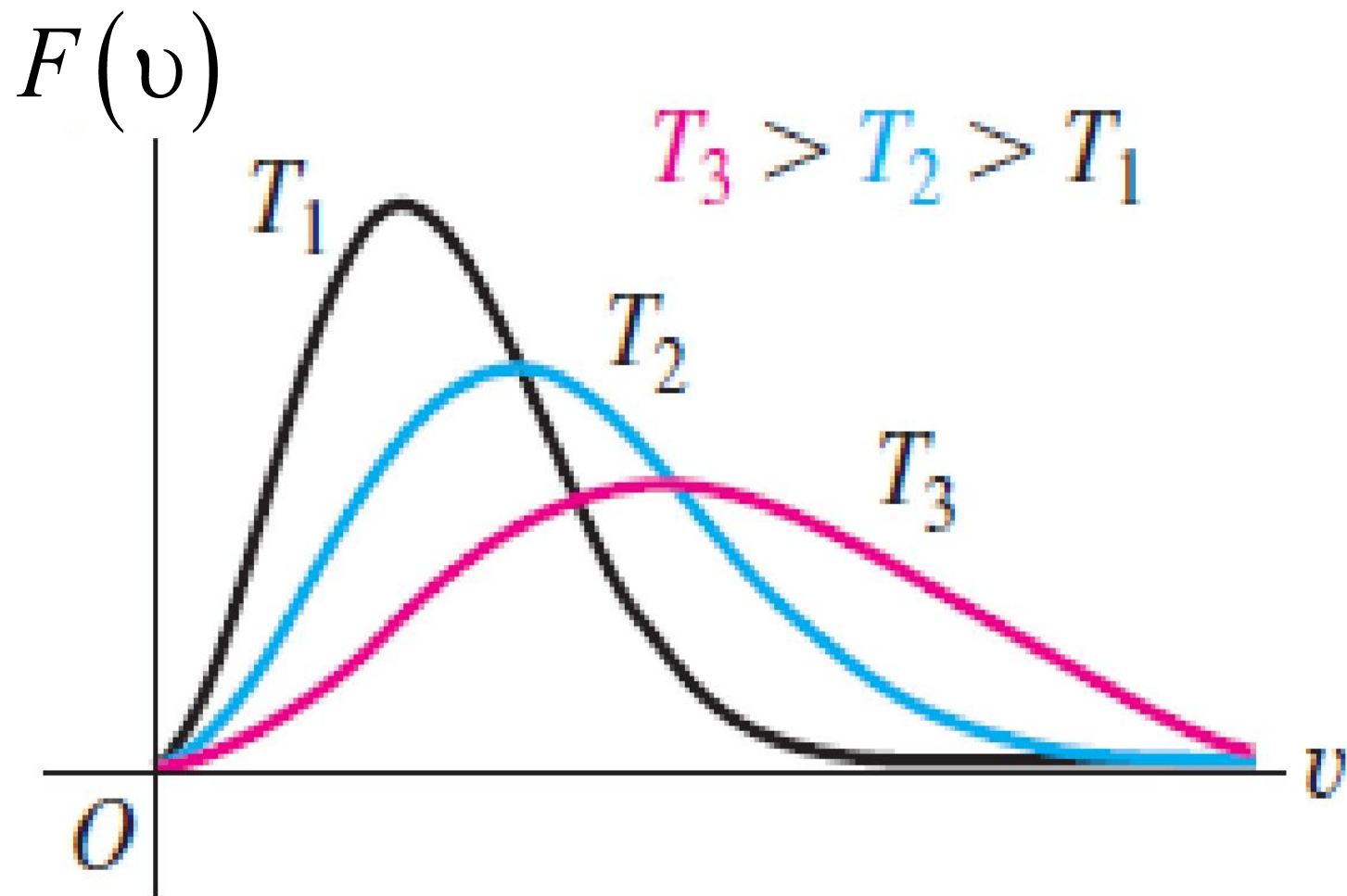
$$F(v)dv = f(\vec{v})d\omega = f(\vec{v})4\pi v^2 dv$$

$$F(v) = f(\vec{v})4\pi v^2$$

$$F(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$







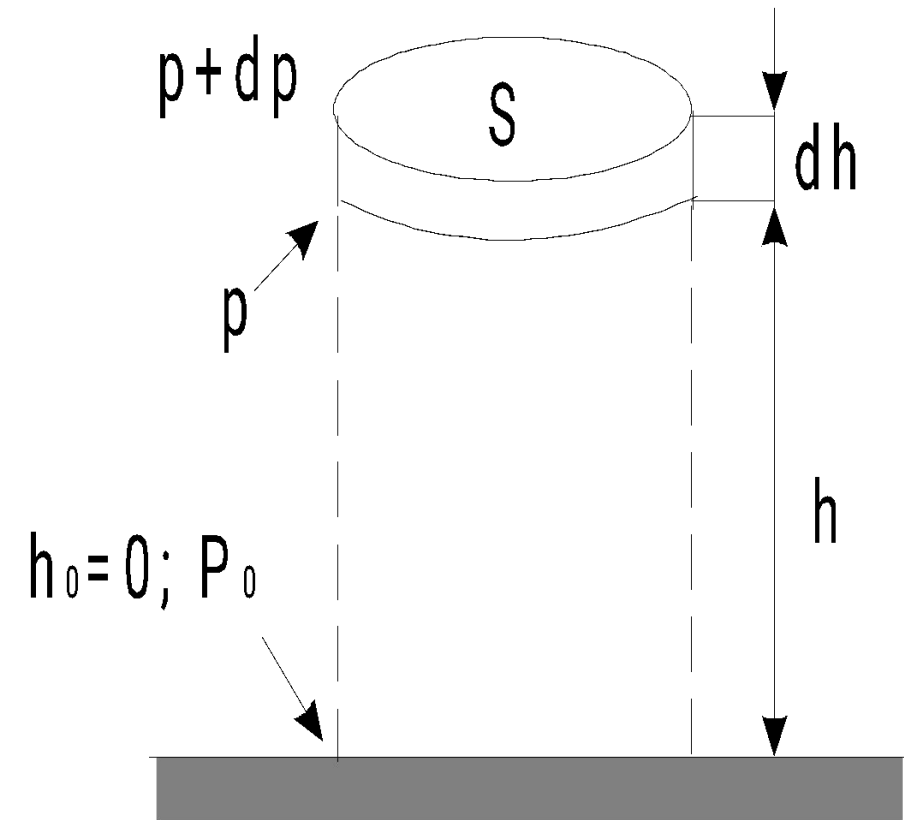
$$v_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}},$$

$$v_{\text{кв}} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}},$$

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

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛ В ПОТЕНЦИАЛЬНОМ СИЛОВОМ ПОЛЕ (РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БОЛЬЦМАНА)

Выделим мысленно вертикальный столб воздуха с площадью основания S . Пусть на высоте h давление равно p , тогда на высоте $(h+dh)$ давление равно $(p+dp)$. Так как давление с увеличением высоты падает, то его приращение будет отрицательным ($dp < 0$).



Условие равновесия выделенного столба газа имеет вид:

$$dmg = S \left(p - (p + dp) \right) = -Sdp.$$

Для идеального газа давление равно

$$p = nkT \Rightarrow dp = dnkT,$$

где n – концентрация молекул газа.

Масса dm может быть записана как

$$dm = m_0 dN = m_0 ndV = m_0 nSdh,$$

где m_0 – масса одной молекулы, dN – число молекул в объеме столба dV .

Тогда $-\frac{dn}{n} = \frac{m_0 g dh}{kT}$. Интегрируя, получим:

$$-\int_{n_0}^n \frac{dn}{n} = \int_0^h \frac{m_0 g}{kT} dh \Rightarrow \ln \frac{n_0}{n} = \frac{m_0 g h}{kT} \Rightarrow n = n_0 e^{-\frac{m_0 g h}{kT}},$$

где n_0 - концентрация на высоте $h = 0$.

$m_0 g h = U$ - потенциальная энергия молекулы газа в поле силы тяжести.

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

**распределение
Больцмана**

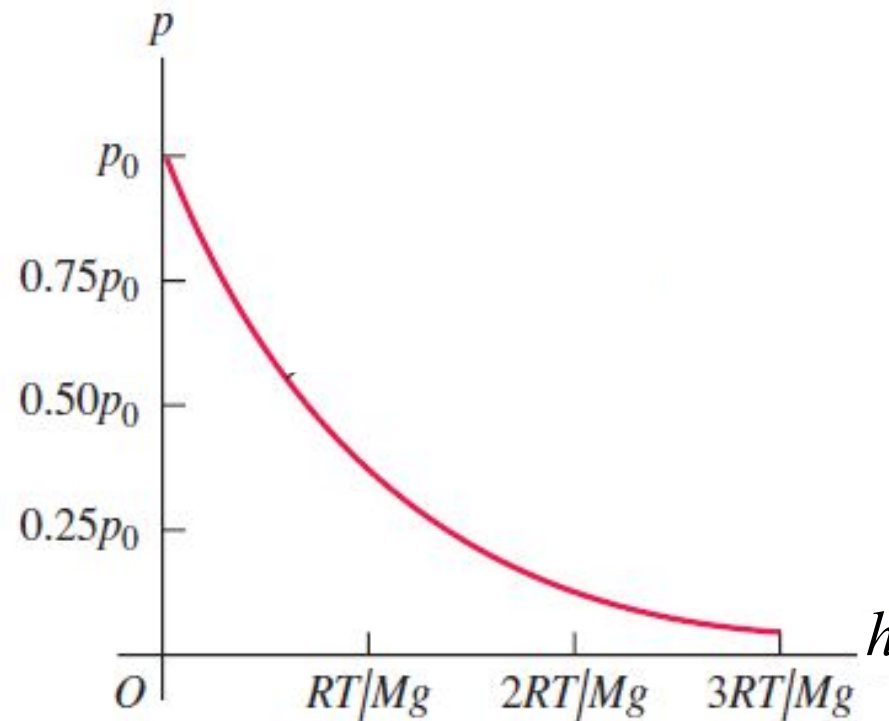
U – потенциальная энергия
молекулы газа в потенциальном
силовом поле,
 n_0 – концентрация при $U = 0$.

БАРОМЕТРИЧЕСКАЯ ФОРМУЛА

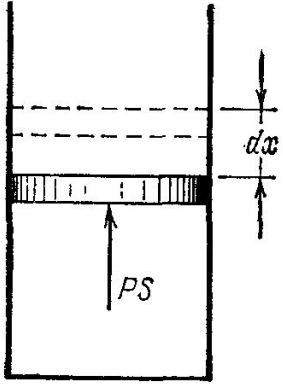
Возвращаясь к давлению, получаем его зависимость от высоты в изотермической атмосфере:

$$p = p_0 e^{-\frac{m_0 g h}{kT}} = p_0 e^{-\frac{\mu g h}{RT}}$$

барометрическая
формула

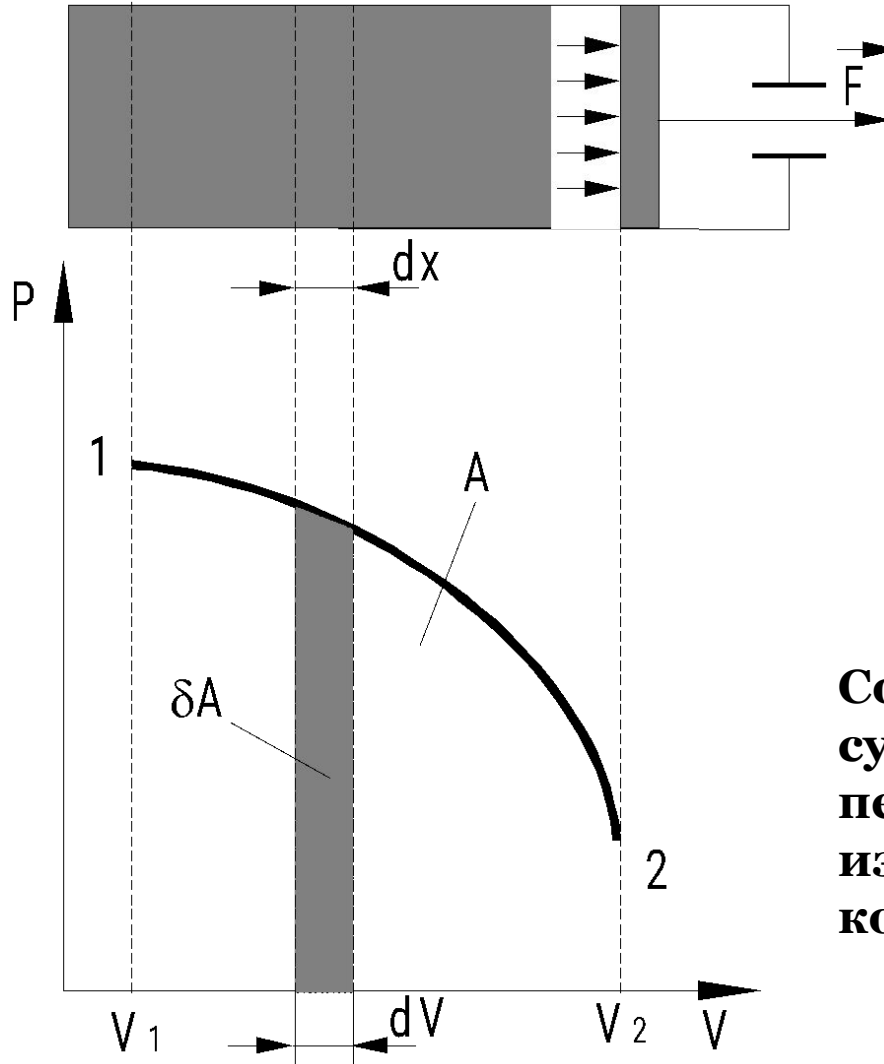


РАБОТА ГАЗА



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

$$A = \int_1^2 p dV$$



Совершаемая газом работа существенно зависит от пути перехода (от вида процесса) из начального состояния в конечное.

АДИАБАТИЧЕСКАЯ ОБОЛОЧКА

Оболочка называется **адиабатической**, если состояние заключенной в ней системы остается неизменным при любых изменениях температуры окружающих тел, если только значения внешних параметров поддерживаются постоянными. Т.е. изменить состояние системы в адиабатической оболочке можно **только путем изменения внешних параметров**.

Система, заключенная в адиабатическую оболочку, называется **адиабатически изолированной**.

Если система тел адиабатически изолирована, то работа внешних сил над этой системой зависит только от ее начального и конечного состояний, но не зависит от способа (пути) перехода.

ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ СИСТЕМЫ

Внутренней энергией системы U называется функция состояния, приращение которой во всяком процессе, совершаемом системой в адиабатической оболочке, равно работе внешних сил над системой при ее переходе из начального состояния в конечное.

$$\Delta U = U_2 - U_1 = A_{12}^{\text{внеш}}$$

$$A_{12}^{\text{внеш}} = -A_{12} \Rightarrow U_1 - U_2 = A_{12}$$

Понятие внутренней энергии относится только к равновесным состояниям термодинамических систем.

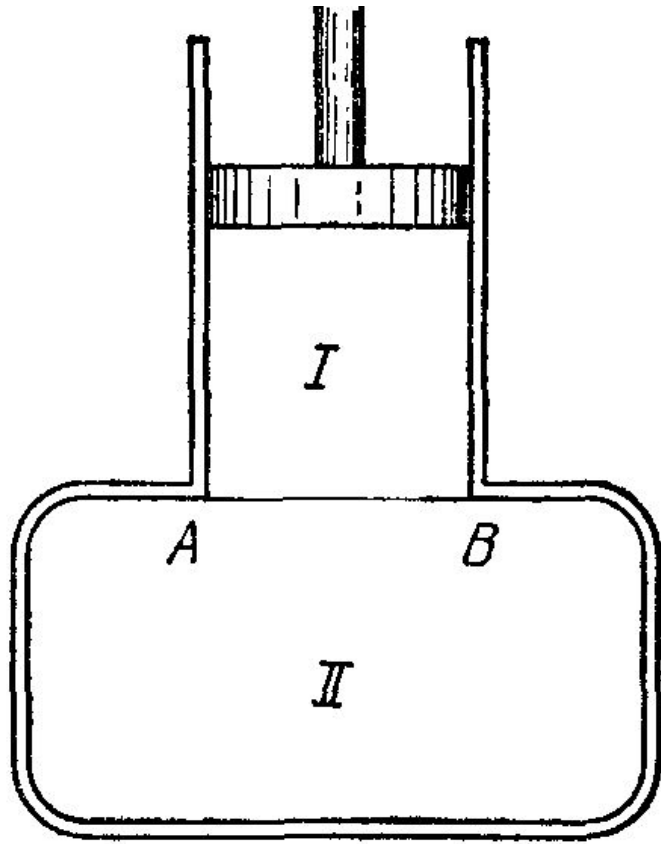
КОЛИЧЕСТВО ТЕПЛОТЫ

Процесс обмена внутренними энергиями соприкасающихся тел, не сопровождающийся производством макроскопической работы, называется **теплообменом**.

Энергия, переданная телу окружающей средой в результате теплообмена, называется **количеством теплоты Q** .

Количество теплоты – **функция процесса**.

ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ



Система (I+II) заключена в адиабатическую оболочку.
Граница АВ – теплопроводящая.
Оболочка системы II – жесткая.

$$A_{12} = U_1 - U_2 = (U_{I1} + U_{II1}) - (U_{I2} + U_{II2}),$$

$$A_{12} = A_I,$$

$$U_{II1} - U_{II2} = Q_I,$$

$$A_I = U_{I1} - U_{I2} + Q_I \quad \text{или} \quad Q_I = \Delta U_I + A_I.$$

Тепло, полученное системой, идет на приращение ее внутренней энергии и на совершение ею работы.

$$Q = \Delta U + A = U_2 - U_1 + A,$$

$$\delta Q = dU + \delta A = dU + p dV$$

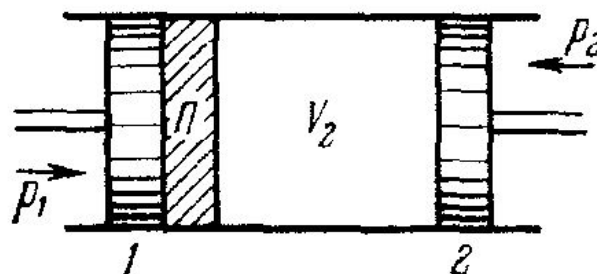
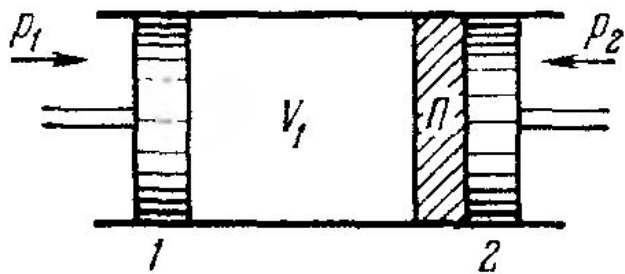


Если $U_1 = U_2$ и $Q = 0$, то $A = 0$.

Т.е. невозможен процесс, единственным результатом которого является производство работы без каких бы то ни было изменений в других телах (невозможность вечного двигателя первого рода).

Внутренняя энергия идеального газа

Стационарный переход теплоизолированного газа от одного давления к другому, происходящий в условиях, когда газ в процессе перехода не приобретает сколько-нибудь значительной скорости, называется процессом Джоуля-Томсона



Рассмотрим переход газа через пористую перегородку П. Постоянство давлений по обе стороны пробки поддерживается с помощью поршней

$$A = U_2 - U_1,$$

$$p_2 V_2 - p_1 V_1 = U_2 - U_1,$$

$$p_1 V_1 + U_1 = p_2 V_2 + U_2$$

Измерения температуры газа по обе стороны пробки показали, что чем лучше для газа выполняется уравнение $pV = \nu RT$, тем меньше разность температур слева и справа от пробки. Соответственно, для идеального газа $T_1 = T_2$. Тогда $p_1 V_1 = p_2 V_2$ и $U_1 = U_2$. Т.е. внутренняя энергия идеального газа зависит только от его температуры, но не от объема.

$$U = \sum \varepsilon_k = N \langle \varepsilon_k \rangle$$

$$\langle \varepsilon_k \rangle = \frac{i}{2} kT,$$

$$N = nV,$$

$$U = \frac{i}{2} nkTV,$$

$$p = nkT$$



$$U = \frac{i}{2} pV = \frac{i}{2} \nu RT$$

внутренняя энергия
идеального газа

ТЕПЛОЕМКОСТЬ

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

отношение бесконечно малого количества тепла, полученного телом, к соответствующему приращению его температуры называется теплоемкостью тела

$$c = \frac{C}{m} = \frac{\delta Q}{mdT}$$

удельная теплоемкость

$$c^\mu = \frac{C}{\nu} = \frac{\delta Q}{\nu dT}$$

молярная теплоемкость

$$c^\mu = \mu c$$

**Молярные теплоемкости идеального газа
при постоянном объеме и постоянном давлении**

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{dU + \delta A}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{pdV}{dT},$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT,$$

$$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \frac{dV}{dT}$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad C_p = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

У идеального газа внутренняя энергия от объема не зависит, поэтому $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$.

$$C_V = \frac{dU}{dT}, \quad C_p = C_V + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Для одного моля идеального газа:

$$pV = RT \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p},$$

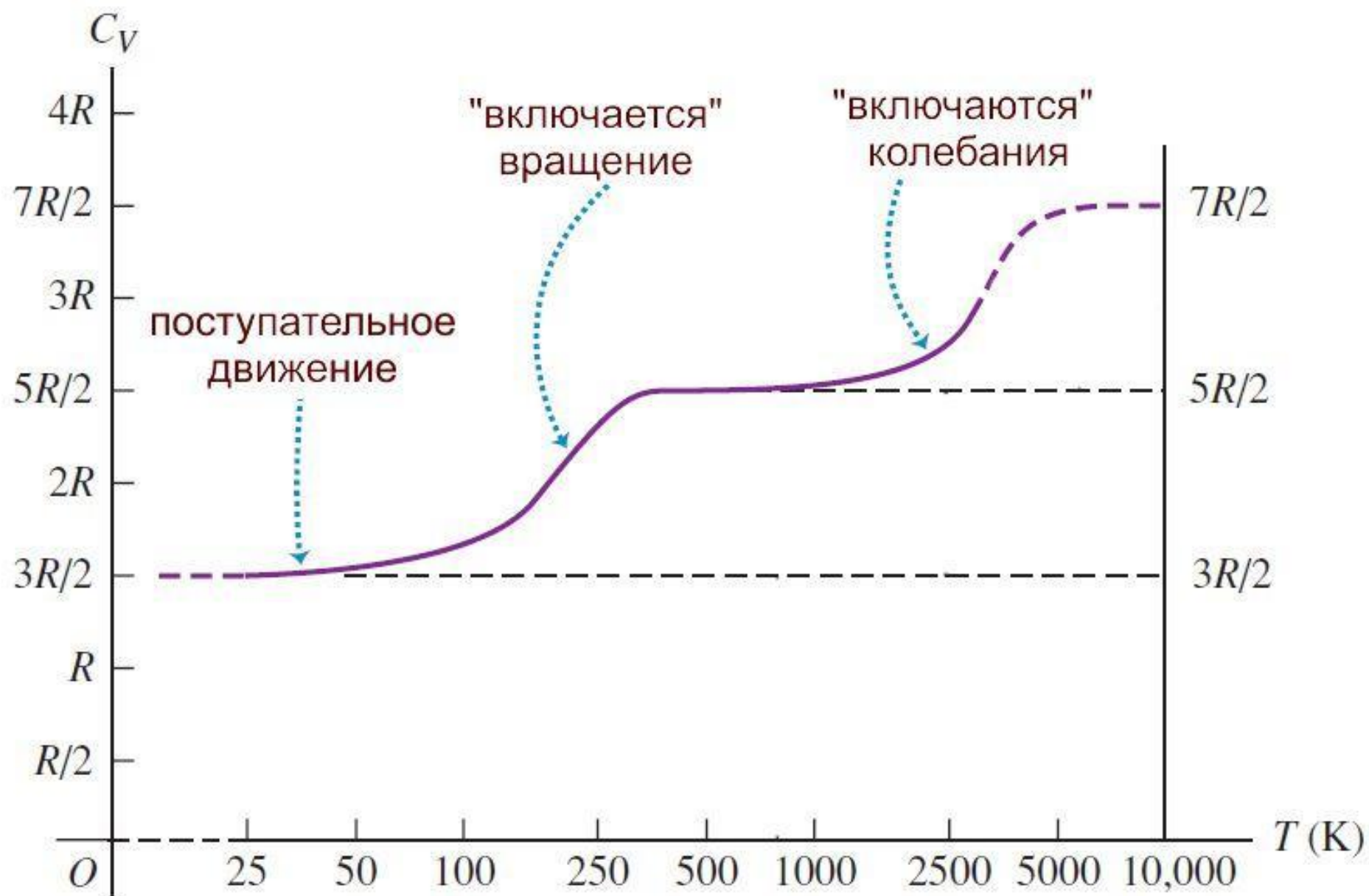
$$C_p = C_V + R$$

уравнение Майера

$$U = \frac{i}{2} RT,$$

$$C_V = \frac{i}{2} R, \quad C_p = \frac{i+2}{2} R$$

Зависимость
от температуры
теплоемкости
 C_V
для
молекул
водорода



АДИАБАТНЫЙ ПРОЦЕСС

Процесс, происходящий без подвода и отвода тепла, называется адиабатным:

$$\underline{\underline{\delta Q = 0, \quad dU = -\delta A = -pdV}}$$

$$dU = C_V dT,$$

$$pV = RT \Rightarrow d(pV) = RdT,$$

$$dpV + pdV = RdT,$$

$$\frac{C_V}{R}(dpV + pdV) = -pdV,$$

$$dpV + \frac{C_V + R}{C_V} pdV = 0,$$

$$C_V + R = C_p,$$

$$\boxed{\frac{C_p}{C_V} = \gamma,}$$

$$dpV + \gamma pdV = 0,$$

$$\frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0,$$

$$\boxed{pV^\gamma = const}$$

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

показатель адиабаты

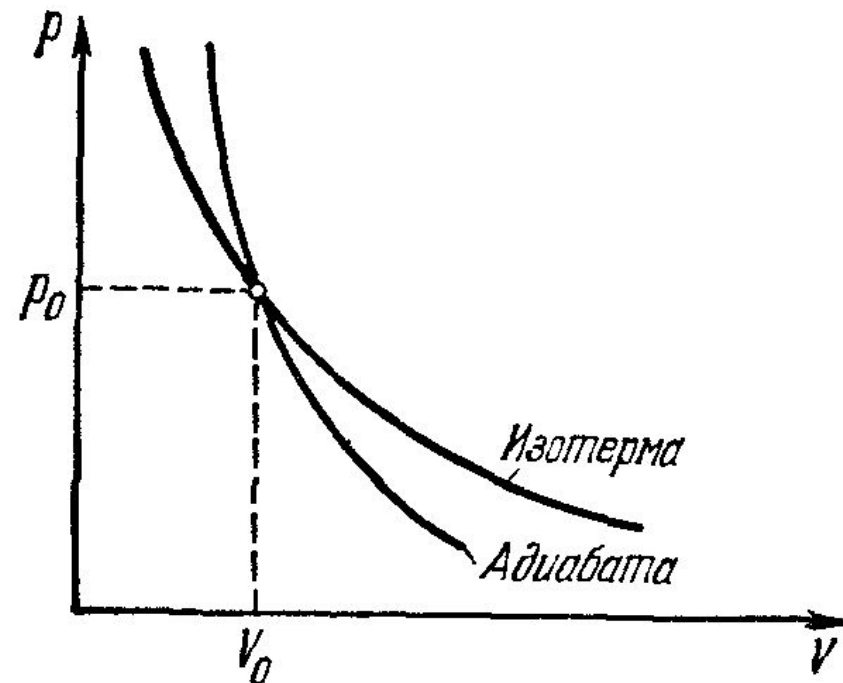
$$pV^\gamma = \text{const}$$

*уравнение Пуассона
(уравнение адиабаты
в координатах (p, V))*

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

$$Tp^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{const}$$

*уравнения адиабаты
в координатах
 (T, V) и (p, T)*



*при адиабатическом
расширении температура
газа понижается*

ПОЛИТРОПНЫЙ ПРОЦЕСС

Процесс, в котором теплоемкость остается постоянной, называется адиабатным:

$$\delta Q = dU + \delta A, \quad C dT = C_V dT + p dV$$

$$pV = RT \Rightarrow d(pV) = R dT,$$

$$dT = \frac{dpV + p dV}{R},$$

$$(C - C_V) V dp + (C - (C_V + R)) p dV = 0,$$

$$C_p = C_V + R,$$

$$V dp + \frac{C - C_p}{C - C_V} p dV = 0,$$

$$n = \frac{C - C_p}{C - C_V},$$

$$dpV + n p dV = 0,$$

$$\frac{dp}{p} + n \frac{dV}{V} = 0,$$

$$pV^n = \text{const}$$

$$n = \frac{C - C_p}{C - C_V}$$

показатель политропы

$$C = \frac{nC_V - C_p}{n - 1}$$

*молярная теплоемкость
идеального газа
в политропном процессе*

$$pV^n = const$$

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

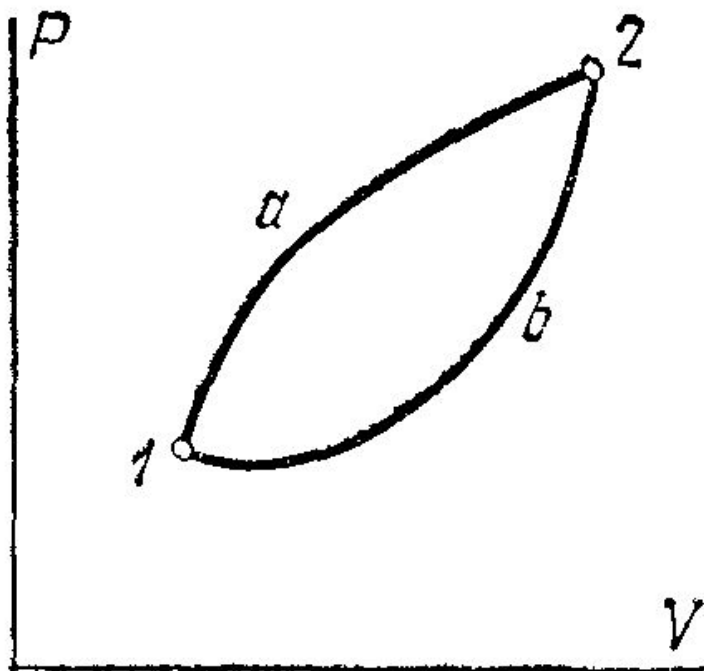
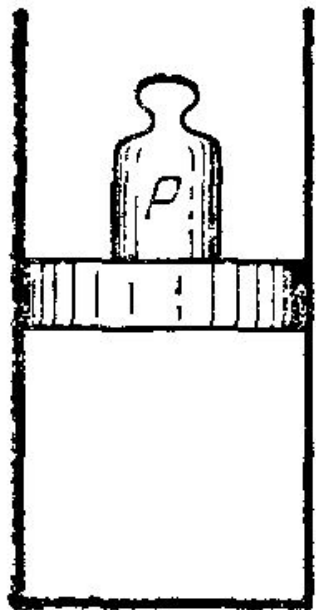
$$Tp^{\frac{1-n}{n}} = const$$

*уравнения политропы
в координатах
(p, V), (T, V) и (p, T)*

**примеры
политропных
процессов**

процесс	n	C
изо- термический	1	$\pm\infty$
адиабатный	γ	0
изохорный	∞	C_V
изобарный	0	C_p

ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ



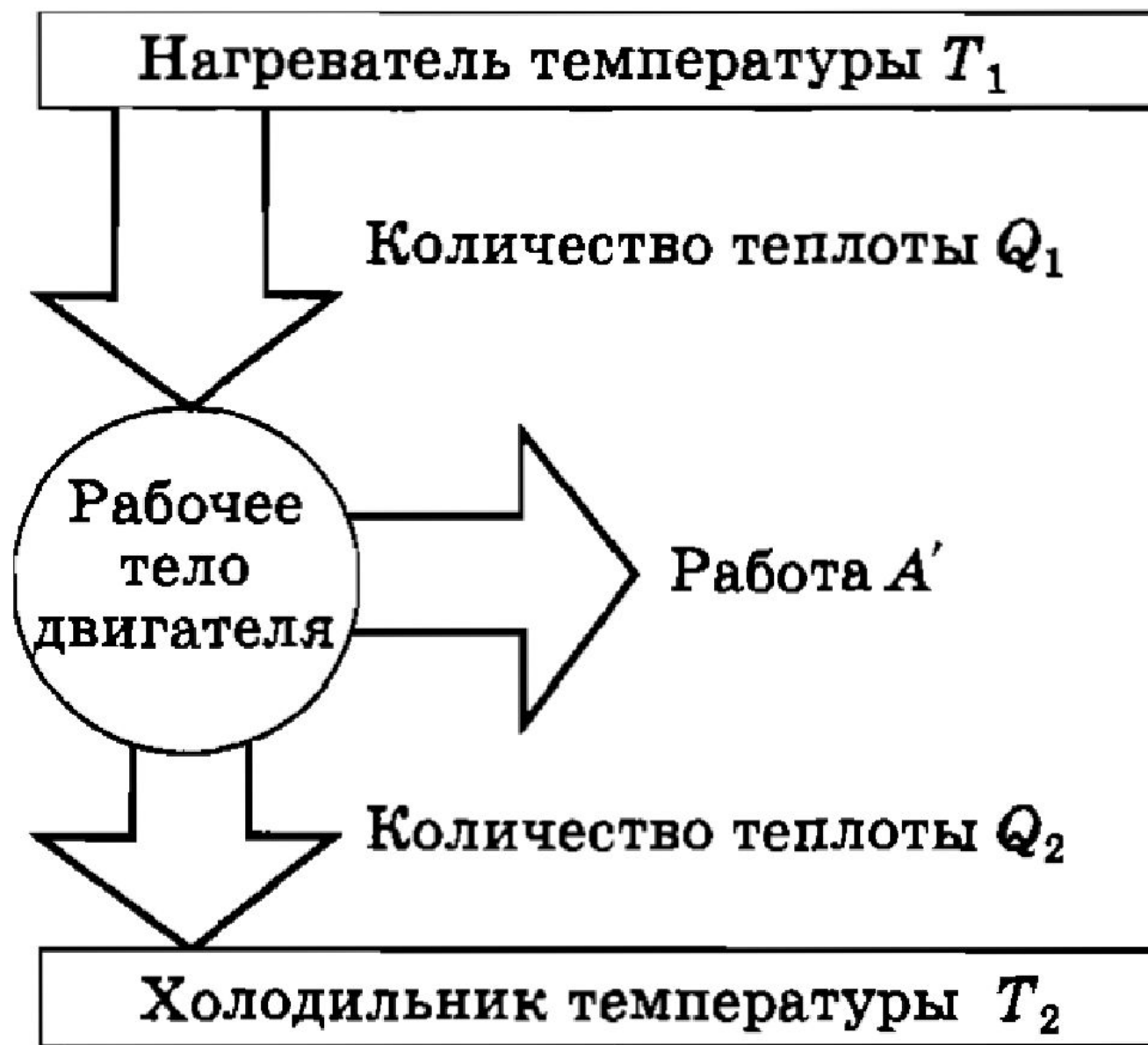
$$Q_1 = U_2 - U_1 + A_{12}$$

$$-Q_2 = U_1 - U_2 - |A_{21}|$$

$$Q_1 - Q_2 = A_{12} - |A_{21}| = A$$

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

Q_1 – тепло, полученное от нагревателя;
 Q_2 – тепло, отданное холодильнику;
 A – работа за цикл



$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

?

Можно ли построить периодически действующую тепловую машину без холодильника (перпетуум мобиле второго рода)?

**НЕВОЗМОЖНОСТЬ ПОСТРОЕНИЯ
ТАКОЙ МАШИНЫ
БЫЛА ВОЗВЕДЕНА В ПОСТУЛАТ
ВТОРОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ**

ФОРМУЛИРОВКИ ВТОРОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ

1. Формулировка Планка:

невозможно построить периодически действующую машину, единственным результатом которой было бы поднятие груза за счет охлаждения теплового резервуара

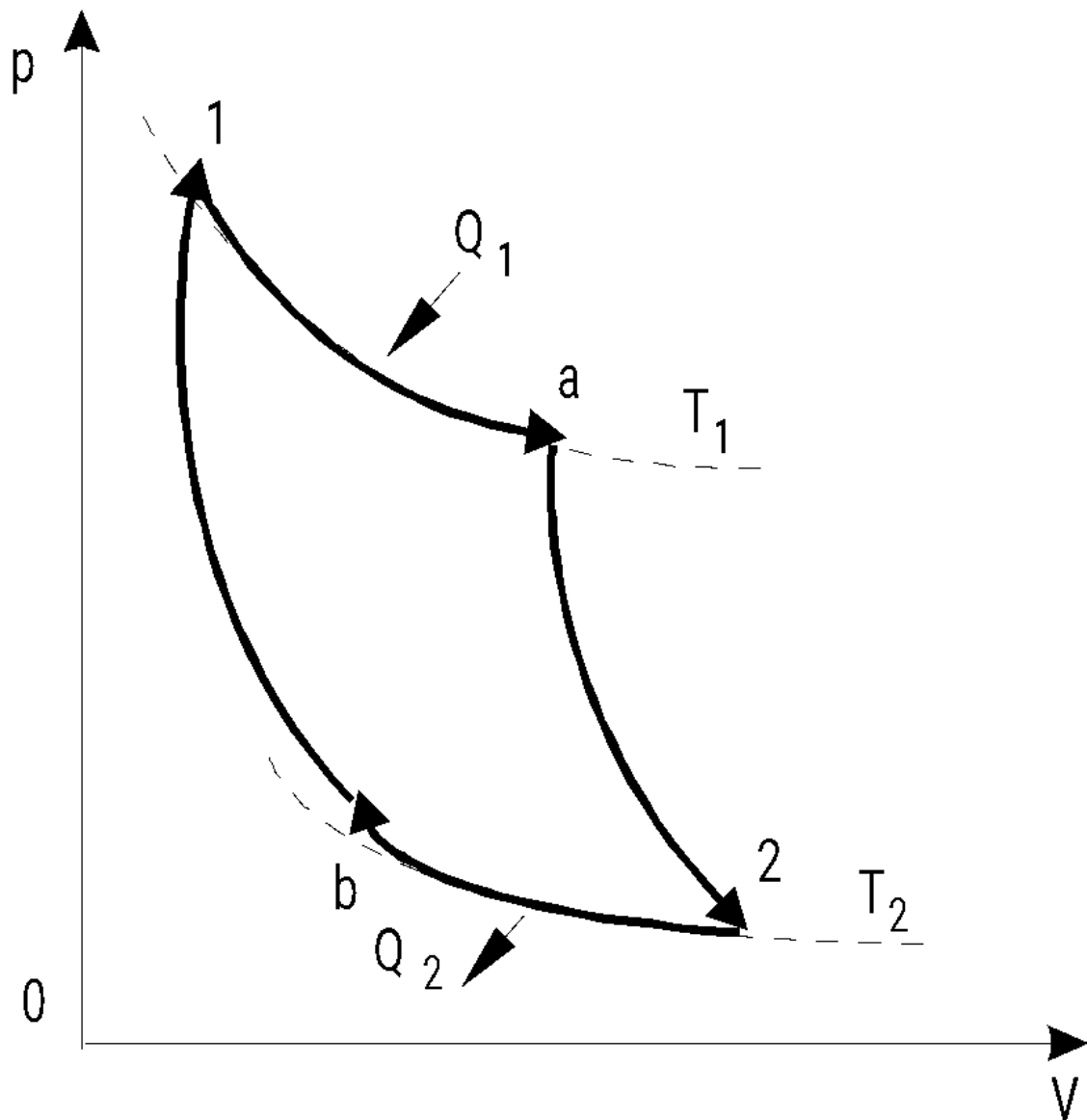
2. Формулировка Томсона:

невозможен круговой процесс, единственным результатом которого было бы производство работы за счет охлаждения теплового резервуара

3. Формулировка Клаузиуса:

Теплота не может самопроизвольно переходить от тела менее нагретого к телу более нагретому

ЦИКЛ КАРНО. ТЕОРЕМЫ КАРНО



1-ая теорема Карно:

к.п.д. тепловой машины, работающей по циклу Карно, зависит только от температур нагревателя (T_1) и холодильника (T_2), но не зависит от устройства машины и вида используемого рабочего вещества (тела)

$$\eta_{\text{карно}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

НЕРАВЕНСТВО КЛАУЗИУСА (ЧАСТНЫЙ СЛУЧАЙ)

2-ая теорема Карно:

к.п.д. всякой тепловой машины не может превосходить к.п.д. идеальной машины, работающей по циклу Карно с теми же самыми температурами нагревателя (T_1) и холодильника (T_2):

$$\eta \leq \eta_{\text{Карно}}, \quad 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}, \quad \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

Не будем далее различать, какой тепловой резервуар является нагревателем, а какой – холодильником. Условимся считать количество теплоты, полученное системой (и, соответственно, отданное резервуаром), положительным. Тогда:

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

*неравенство Клаузиуса
в частном случае*

НЕРАВЕНСТВО КЛАУЗИУСА (ОБЩИЙ СЛУЧАЙ). РАВЕНСТВО КЛАУЗИУСА. ЭНТРОПИЯ

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

При окончательной формулировке неравенства можно пользоваться представлением о теплообмене между рассматриваемой системой и окружающей средой. В таком представлении T – температура среды, δQ – бесконечно малое количество тепла, переданное системе при температуре T . Процесс, совершаемый системой, должен быть круговым.

Пусть совершаемый системой круговой процесс квазистатический. Тогда он обратим и может идти в обратном направлении:

в прямом направлении: $\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$

$$\delta Q' = -\delta Q,$$

в обратном направлении: $\oint \frac{\delta Q'}{T} \leq 0$

$$-\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \Rightarrow \oint \frac{\delta Q}{T} \geq 0$$

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

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



$$\oint_{\text{квст}} \frac{\delta Q}{T} = 0$$

равенство Клаузиуса

Для квазистатического процесса неравенство Клаузиуса переходит в равенство

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

- элементарное приведенное количество тепла, полученное в бесконечно малом процессе;

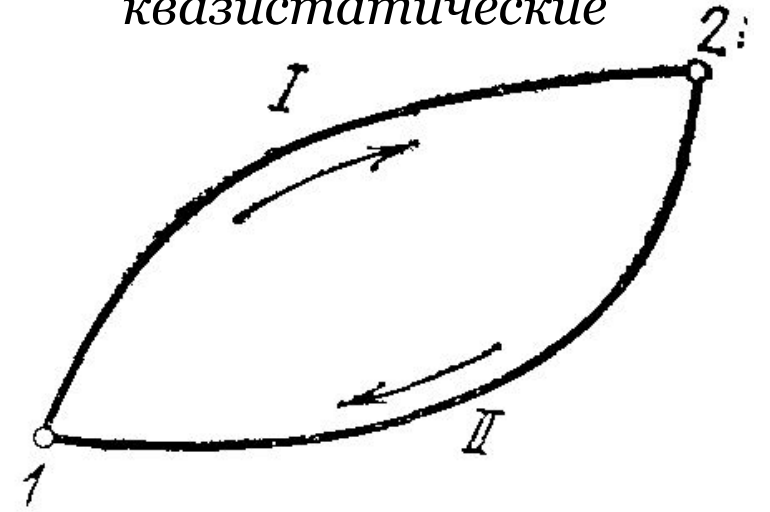
$$\int \frac{\delta Q}{T}$$

- приведенное количество тепла, полученное в конечном процессе;

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 = \int_{1 \rightarrow 2} \frac{\delta Q}{T} + \int_{2 \rightarrow 1} \frac{\delta Q}{T},$$

$$\int_{2 \rightarrow 1} \frac{\delta Q}{T} = - \int_{1 \rightarrow 2} \frac{\delta Q}{T}, \quad \int_{1 \rightarrow 2} \frac{\delta Q}{T} - \int_{1 \rightarrow 2} \frac{\delta Q}{T} = 0,$$

пути I и II перехода системы из
состояния 1 в состояние 2 –
квазистатические



$$\int_{1 \rightarrow 2} \frac{\delta Q}{T} = \int_{1 \rightarrow 2} \frac{\delta Q}{T}$$

приведенное количество тепла,
квазистатически полученное системой,
не зависит от пути перехода, а
определяется лишь начальным и конечным
состояниями системы

ЭНТРОПИЯ

Энтропия – функция состояния системы. Разность энтропий в двух равновесных состояниях равна приведенному количеству тепла, которое нужно сообщить системе, чтобы перевести ее из состояния 1 в состояние 2 по любому квазистатическому пути:

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{квст}},$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{\substack{\text{квст} \\ 1 \rightarrow 2}} \frac{\delta Q}{T}$$

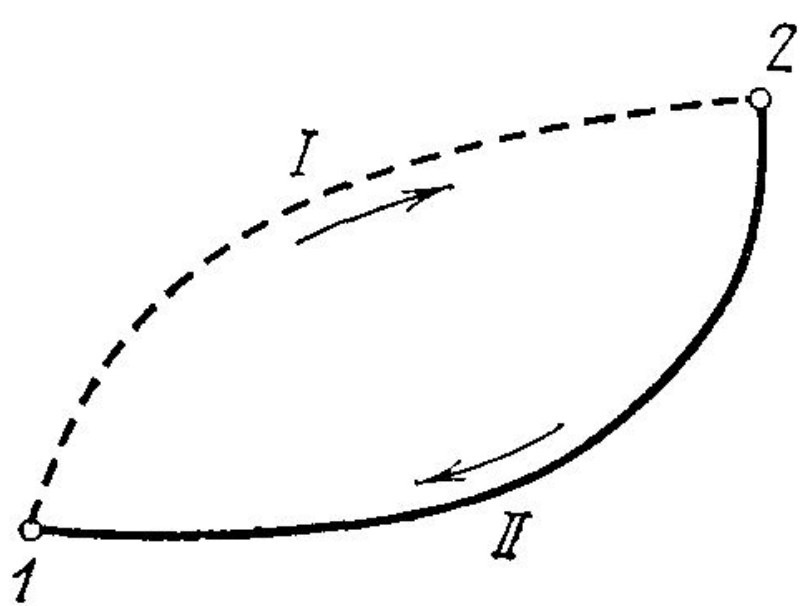
:Приращение энтропии идеального газа:

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{квсм}}, \quad \delta Q = dU + \delta A = \nu C_V dT + p dV,$$

$$\frac{\delta Q}{T} = \nu C_V \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dV = \nu C_V \frac{dT}{T} + \nu R \frac{dV}{V},$$

$$\Delta S = \int_{\substack{1 \rightarrow 2 \\ \text{квсм}}} \frac{\delta Q}{T} = \nu C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

ЗАКОН ВОЗРАСТАНИЯ ЭНТРОПИИ



Путь I – необратимый, путь II – квазистатический.

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0,$$

$$\int_{2 \text{ II } 1} \frac{\delta Q}{T} = S_1 - S_2,$$

$$\int_{1 \text{ I } 2} \frac{\delta Q}{T} + \int_{2 \text{ II } 1} \frac{\delta Q}{T} \leq 0,$$

$$S_2 - S_1 \geq \int_{1 \text{ I } 2} \frac{\delta Q}{T}$$

Если система адиабатически изолирована:

$$\delta Q = 0,$$

$$S_2 - S_1 \geq 0,$$

$$S_2 \geq S_1$$

энтропия адиабатически изолированной системы
не может убывать

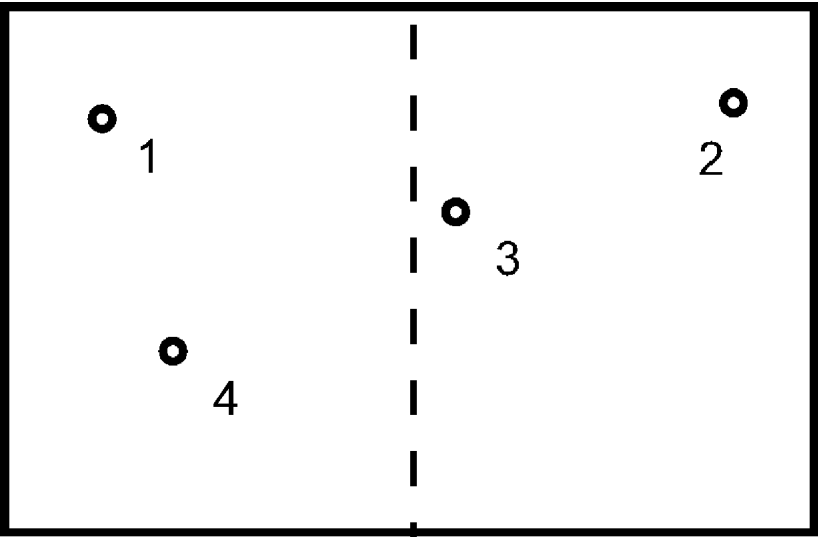
СТАТИСТИЧЕСКИЙ СМЫСЛ ВТОРОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ

Состояние системы может быть задано с помощью макроскопических (то есть характеризующих систему в целом) параметров: объема, давления, температуры. Охарактеризованное таким образом состояние называется макросостоянием.

Если состояние системы охарактеризовано настолько детально, что оказываются заданными состояния всех ее частиц, то состояние называют микросостоянием.

Всякое макросостояние может быть реализовано различными микросостояниями.

Число различных микросостояний, соответствующих данному макросостоянию, называется его статистическим весом.



Вероятность того, что все N молекул соберутся в одной половине сосуда:

$$P = \left(\frac{1}{2}\right)^N$$

Макросостояние		Микросостояние		Стат. вес (Ω)	Вероят- ность (P)
Число молекул		Номера молекул			
слева	справа	слева	справа		
0	4	-	1,2,3,4	1	1/16
1	3	1	2,3,4	4	4/16
		2	1,3,4		
		3	1,2,4		
		4	1,2,3		
2	2	1,2	3,4	6	6/16
		1,3	2,4		
		1,4	2,3		
		2,3	1,4		
		2,4	1,3		
		3,4	1,2		
3	1	1,2,3,	4	4	4/16
		1,2,4,	3		
		1,3,4,	2		
		2,3,4	1		
4	0	1,2,3,4	-	1	1/16

Предоставленная самой себе система стремится переходить от менее вероятных состояний к более вероятным.

Самопроизвольные процессы в изолированных системах сопровождаются возрастанием энтропии.

идея: наличие связи между энтропией и вероятностью состояния (статистическим весом)

$$S = k \ln \Omega$$

формула Больцмана

энтропия характеризует степень беспорядка в системе