

## Основы молекулярной физики и термодинамики

Молекулярная физика объясняет свойства веществ в различных агрегатных состояниях на основе молекулярно-кинетических представлений о строении вещества. Кинетическую теорию газов можно построить на основании некоторых общих представлений и ряда опытных данных. Опытные факты, лежащие в основе молекулярно-кинетической теории:

1. **Броуновское движение** – доказательство молекулярного движения и зависимости этого движения от температуры.

2. **Явление диффузии** – самопроизвольное перемешивание жидкостей и газов. Наблюдается и в твердых телах.

### Основные положения молекулярно-кинетической теории газов:

1. Полная хаотичность движения молекул.

2. Средняя скорость молекул пропорциональна корню квадратному из абсолютной температуры.

3. Средние кинетические энергии молекул разных газов, находящихся при одинаковой температуре, равны между собой.

**Макроскопическая система** – система, состоящая из большого числа хаотически движущихся частиц (атомов, молекул). Например, в газах при нормальных условиях содержится  $\sim 3 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$ , в жидкостях и твердых телах  $\sim 10^{28} \text{ м}^{-3}$ . Число молекул так велико, что записать и решить уравнения движения невозможно. Поведение одной молекулы (атома) – ее траектория, последовательность изменения состояния – не может быть изучена методами классической механики.

Макроскопические свойства систем, состоящих из очень большого числа частиц, изучаются при помощи статических и термодинамических методов. Статический метод основан на использовании теории вероятностей и определенных моделей строения изучаемых систем. В совокупном поведении большого числа частиц проявляются особые закономерности (статистические законо-

мерности), т. е. существуют некоторые средние значения физических величин, характеризующих всю совокупность частиц в целом (скорость, энергия). Все свойства системы частиц обусловлены не только индивидуальными свойствами частиц, но и особенностями их совокупных движений и средними значениями динамических характеристик частиц.

**Статистический метод** – изучение свойств макроскопических систем на основе изучения свойств и взаимодействий микрочастиц, из которых состоит система (изучает микропараметры системы).

Кроме статистических закономерностей существуют динамические закономерности, описывающие движение отдельных частиц. Законы движения отдельных частиц влияют на описание свойств системы частиц, изучаемой статистическим методом.

**Термодинамический метод** – не учитываются внутреннее строение тел и частиц макроскопической системы и характер движения отдельных тел и частиц системы. Термодинамический метод основан на изучении различных превращений энергии, происходящих в системе. Условия этих превращений и соотношения между различными видами энергий позволяют изучать физические свойства макроскопических систем при самых разнообразных процессах, в которых эти системы участвуют. Термодинамический метод основывается на двух законах термодинамики и тепловой теореме Нернста (третье начало термодинамики).

**Термодинамическая система** – совокупность физических объектов исследования (частицы, тела, поля), заключенных в конечной области пространства, которые могут обмениваться энергией друг с другом и с внешней средой. Внешняя среда – тела, частицы, поля, не включенные в выбранную область пространства. Всякая система может находиться в состояниях, отличающихся температурой, объемом, давлением и т. д. Величины, характеризующие состояния системы, называются термодинамическими параметрами или параметрами

состояния. Обычно в качестве параметров состояния выбираются давление, удельный объем и температуру.

**Давление**  $P$  – физическая величина, численно равная силе, действующей на единицу площади поверхности тела в направлении нормали к этой поверхности.

**Удельный объем**  $V$  – величина, обратная плотности тела.  $V = \frac{1}{\rho}$ . Для однородного тела удельный объем равен объему тела, масса которого равна единице.

**Температура**  $T$  – мера интенсивности теплового движения молекул (атомов, ионов) термодинамической системы (пропорциональна средней кинетической энергии теплового движения частиц).

Термодинамика изучает только равновесные состояния систем и бесконечно медленные процессы перехода из одного состояния в другое. Термодинамические системы, в которых с течением времени параметры состояния не меняются, называются термодинамически равновесными. Состояния, в которых хотя бы один из параметров не имеет определенного значения, называются неравновесными. Переход изолированной неравновесной системы в равновесное состояние называется релаксацией. Время релаксации  $\tau$  – время, за которое отклонение параметра от равновесного значения убывает в  $e$  раз. Термодинамический процесс называется равновесным, если система бесконечно медленно проходит непрерывный ряд бесконечно близких термодинамически равновесных состояний. Параметры состояния системы разделяются на внешние и внутренние.

**Внешними параметрами системы** называются физические величины, которые зависят от положения в пространстве и различных свойств тел, являющихся внешними по отношению к данной системе (объем  $V$ ).

**Внутренними параметрами системы** называются физические величины, зависящие от положения внешних по отношению к системе тел и от координат и скоростей частиц, образующих данную систему.

**Закрытая термодинамическая система** – система, не обменивающаяся веществом с внешней средой.

**Замкнутая термодинамическая система** – система, не обменивающаяся с внешней средой энергией путем совершения работы.

**Адиабатная система** – система, не обменивающаяся энергией с внешней средой путем теплообмена.

Задача молекулярно-кинетической теории – истолковать макроскопические параметры термодинамической системы  $P$ ,  $V$ ,  $T$  и их изменение с микроскопической точки зрения как суммарный результат действия большого числа частиц (атомов, молекул), составляющих данную систему.

### **Уравнение состояния идеального газа**

Простейшей термодинамической системой является идеальный газ.

#### **Модель идеального газа:**

1. Молекулы имеют массу, равную массе реальных молекул, но не имеют размеров, т. е. являются материальными точками.

2. Расстояния между молекулами настолько велики, что пренебрегают силами притяжения и силами отталкивания между ними.

3. При взаимных столкновениях и соударениях со стенками сосуда молекулы ведут себя как абсолютно упругие шары и столкновения и соударения осуществляются по законам абсолютно упругого удара.

При комнатных температурах и небольших давлениях реальные газы ведут себя как идеальные. Уравнением состояния простой системы называется

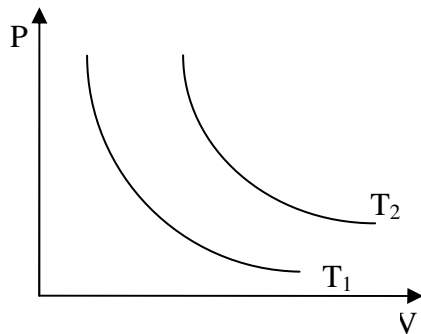
функциональная зависимость равновесного давления в системе от объема и температуры:

$$P=f(V,T)$$

**Законы идеальных газов** – сформулированы для равновесных изопроцессов. Изопроцессами называются термодинамические процессы, происходящие в системе с постоянной массой при каком-либо одном постоянном параметре состояния термодинамической системы.

### **Закон Бойля-Мариотта**

Для данной массы газа при изотермическом процессе ( $T=\text{const}$ ) отношение давлений газа обратно пропорционально отношению объемов.



$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1}; P_1V_1=P_2V_2=\text{const.}$$

$$T_1 < T_2$$

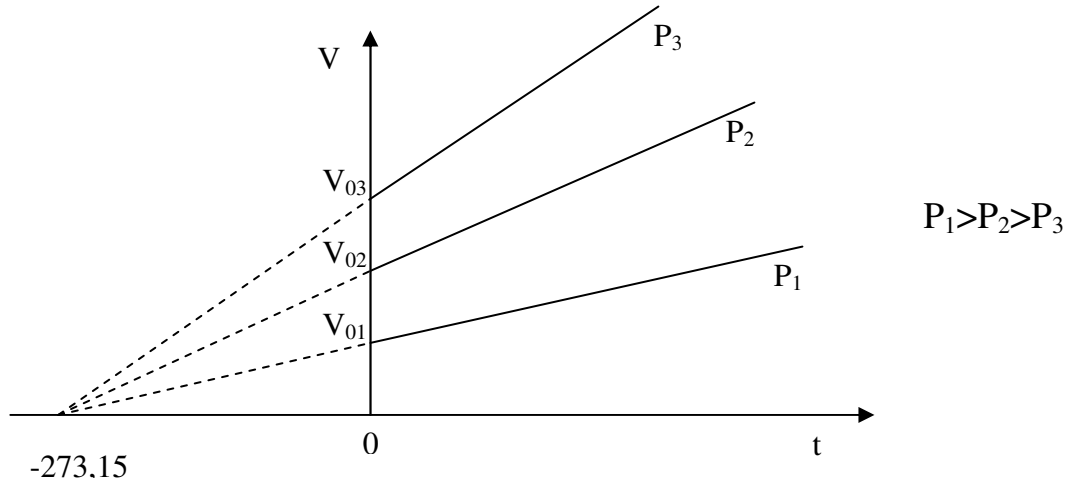
### **Закон Гей-Люссака**

Для данной массы газа при изобарном процессе ( $P=\text{const}$ ) объем газа линейно изменяется с температурой.

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

$\alpha = \frac{1}{273,15} K^{-1}$  – температурный коэффициент объемного расширения (определяет относительное изменение объема при изменении температуры на  $1^\circ$ ),  $t$  – температура по шкале Цельсия,  $V_0$  – объем данной массы газа при  $t = 0^\circ C$  и давлении  $P$ .

$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$  - объемы газа при изобарном процессе относятся как абсолютные температуры.

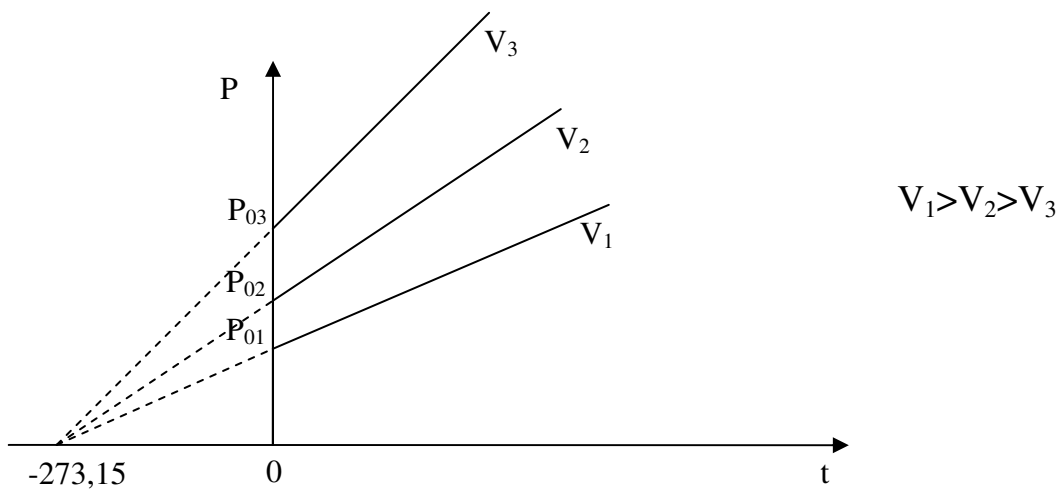


### Закон Шарля

Для данной массы газа при изохорном процессе ( $V = \text{const}$ ) давление газа линейно изменяется с температурой.

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

$\alpha$  – термический коэффициент давления,  $\alpha = \frac{1}{273,15} \text{K}^{-1}$  - характеризует относительное изменение давления при изменении температуры на  $1^\circ$ ,  $t$  – температура по шкале Цельсия,  $P_0$  – давление данной массы газа при  $t = 0^\circ\text{C}$ .

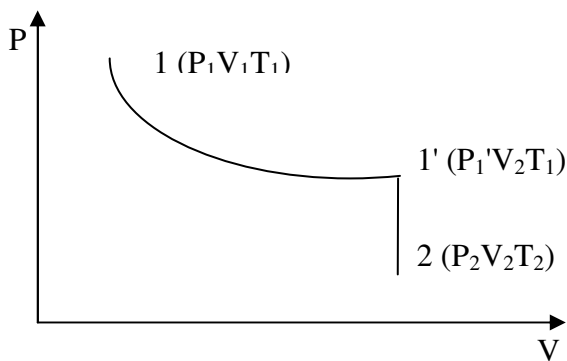


$\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2}$  - давления газа при изохорном процессе ( $V=\text{const}$ ) относятся как абсолютные температуры.

Связь между термодинамической (абсолютной) температурой и температурой по шкале Цельсия  $T=273,15+t$ .

0 К (абсолютный ноль температуры) – это такая температура, при которой давление  $P$  и объем  $V$  идеального газа равны нулю.

### Вывод уравнения состояния идеального газа



Переведем один моль идеального газа из состояния 1 в состояние 1' изотермически, из состояния 1' в состояние 2 – изохорически.

Для перехода 1-1':  $P_1 V_1 = P_1' V_2$

Для перехода 1'-2:  $\frac{P_1'}{P_2} = \frac{T_1}{T_2}$

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

Следовательно:

$$\frac{PV_M}{T} = R = \text{const}$$

$R=8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$  - универсальная газовая постоянная.

Для одного моля идеального газа:

$PV_M=RT$ , где  $V_M$  – объем одного моля.

Пусть  $m$  – масса газа,  $M$  – молярная масса, тогда  $\frac{m}{M} = \nu$  – число молей газа. Для любого числа молей газа:

$$PV = \frac{m}{M} RT \text{ – уравнение Менделеева-Клайперона, где } V = V_M \cdot \nu.$$

**Закон Авогадро.** При нормальных условиях ( $T=273\text{K}(0^\circ\text{C})$ ;  $P=10^5\text{Па}$ ) объем, занимаемый одним молем любого газа равен  $V_M = 22,4 \cdot 10^{-3} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}$ . Число частиц в одном моле вещества:

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

Число молей можно выразить как

$$\nu = \frac{m}{M} = \frac{N}{N_A}$$

$$PV = \frac{m}{M} RT \quad | :V$$

$$P = \frac{m}{M} \frac{R}{V} T = \frac{N}{V} \frac{R}{N_A} T$$

Обозначим:

$$\frac{N}{V} = n \text{ – концентрация молекул}$$

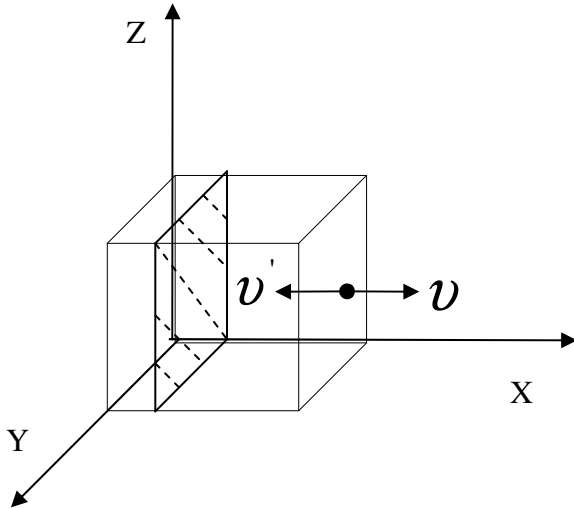
$$\frac{R}{N_A} = k = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}} \text{ – постоянная Больцмана.}$$

Следовательно:

$$P = nkT \text{ – уравнение состояния идеального газа.}$$

### **Основное уравнение молекулярно-кинетической теории газов.**

Выясним физический смысл  $P$ ,  $V$ ,  $T$ . Пусть есть газ, заключенный в некоторый объем в системе координат  $(x, y, z)$ .



Это огромное число молекул  $N$ , массой  $m$ , движущихся с различными скоростями  $v_1, v_2, \dots, v_N$  прямолинейно и равномерно от одного столкновения друг с другом и со стенками сосуда до другого.

Так как движение молекул хаотично, то число молекул  $N_x$ , движущихся вдоль оси  $x$  будет равно  $\frac{1}{6} N$  (3 оси

и 2 направления по каждой оси).

В результате удара этих молекул о стенку сосуда этой стенке передается импульс и возникает сила, действующая на эту стенку, что обуславливает давление.

Пусть  $v$  и  $v'$  скорости молекул до удара и после удара соответственно.

$F = \frac{\Delta p}{\Delta t}$        $\Delta p$  – изменение импульса молекулы за время одного удара,

$\Delta t$  – время одного удара.

$F$  – сила, действующая со стороны стенки на молекулу при ударе.

$$F = \frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{\Delta(mv)}{\Delta t} = \frac{mv' - mv}{\Delta t} = \frac{m(v' - v)}{\Delta t}$$

Учитывая, что удар упругий, имеем  $v' = -v$ .

$$F = -\frac{2mv}{\Delta t}$$

По третьему закону Ньютона сила, действующая со стороны молекул на стенку:

$$F = -F$$

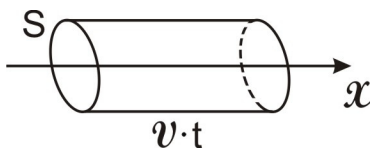
$F = \frac{2mv}{\Delta t}$  – сила, действующая со стороны молекул на стенку.

За  $K$  ударов изменение импульса и время взаимодействия со стенкой будет в  $K$  раз больше:

$$F = \frac{2m v \cdot K}{\Delta t \cdot K} = \frac{2m v \cdot K}{t}$$

$t$  – время взаимодействия за  $K$  ударов ( $t = \Delta t \cdot K$ ).

Число ударов о стенку  $K$  будет равно числу молекул в выделенном объеме  $V$ . Этот объем можно представить как цилиндр с основанием  $S$  и образующей, равной расстоянию  $v \cdot t$ , которое пройдет молекула за время  $t$ .



$$K = n v = n S v t$$

$$F = \frac{2m n S v t}{t}$$

$$P = \frac{1}{6} \frac{F}{S} = \frac{1}{6} \frac{2m v^2 n S t}{S t} = \frac{nm v^2}{3}$$

$$P = \frac{2}{3} n \frac{m v^2}{2}$$

Т. к. у молекул скорости разные, то следует брать средне-квадратичную скорость.

$$\langle \vec{v} \rangle = \frac{v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_n^2}{n}$$

$$P = \frac{2}{3} n \frac{m}{2} \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} n \langle E_K \rangle$$

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

- уравнение Больцмана.

$\langle E_K \rangle$  - средняя кинетическая энергия хаотического поступательного теплового движения молекул.

$$P = nkT$$

$$nkT = \frac{2}{3} n \langle E_K \rangle$$

$$\langle E_k \rangle = \frac{3}{2} kT$$

Средняя кинетическая энергия теплового движения молекул газа не зависит от массы газа, а определяется исключительно температурой газа. Температура – есть мера средней кинетической энергии теплового движения молекул идеального газа.

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

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3kTN_A}{mN_A}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

### **Полная и внутренняя энергия термодинамической системы. Внутренняя энергия идеального газа.**

Каждая термодинамическая система, находящаяся в любом термодинамическом состоянии, обладает полной энергией, которая складывается из:

1. кинетической энергии механического движения системы как целого или ее макроскопических частей  $W_K^{mex}$  ;
2. потенциальной энергии системы во внешних силовых полях  $W_{\Pi}^{BH}$ ;
3. внутренней энергии системы  $U$ .

$$W = W_K^{mex} + W_{\Pi}^{BH} + U$$

Внутренняя энергия термодинамической системы включает:

1. кинетическую энергию теплового поступательного и вращательного движений молекул;
2. кинетическую и потенциальную энергию колебаний атомов в молекулах;
3. потенциальную энергию взаимодействия атомов и молекул;
4. энергию взаимодействия электронов с ядрами;
5. ядерную энергию.

$$U = W_K^{пост} + W_K^{вр} + (W_K + W_{\Pi})_{ат}^{кол} + W_{\Pi}^{мол} + W^{эл} + W^{яд}$$

При тепловых процессах, происходящих при не очень высоких температурах, не изменяется энергия взаимодействия электронов с ядрами и ядерная энергия, поэтому с точностью до константы внутреннюю энергию термодинамической системы считают равной:

$$U = W_K^{\text{пост}} + W_K^{\text{вр}} + W_{\Pi}^{\text{мол}} + (W_K + W_{\Pi})_{\text{кол}}$$

Для идеального газа не учитывается потенциальная энергия взаимодействия атомов и молекул, следовательно внутренняя энергия идеального газа как термодинамической системы определяется формулой:

$$U = W_K^{\text{пост}} + W_K^{\text{вр}} + (W_K + W_{\Pi})_{\text{кол}}$$

Внутренняя энергия системы тел, составляющих термодинамическую систему, величина аддитивная, она равна сумме внутренних энергий тел, составляющих данную систему.

### **Закон равномерного распределения энергии по степеням свободы**

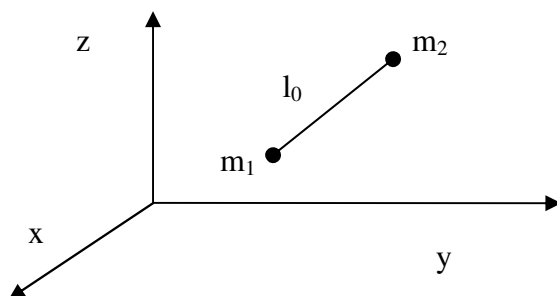
Числом степеней свободы механической системы называется наименьшее число независимых величин, с помощью которых может быть однозначно задано положение системы в пространстве.

Число степеней свободы молекулы – наименьшее число независимых координат, которые полностью определяют ее положение в пространстве.

#### **1. Материальная точка (одноатомная молекула)**

Три координаты  $x$ ,  $y$ ,  $z$  полностью определяют положение точки в пространстве и изменяются при ее поступательном движении. Следовательно:  $i=3$  и эти степени свободы называются поступательными.

#### **2. Тонкий стержень (двухатомная молекула с жесткой связью)**



Положение такой системы определяется шестью координатами  $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2$ , из которых одна зависима и может быть определена из уравнения:

$$l_0^2 = (x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2$$

Следовательно  $i=5$  – три поступательные (координаты центра масс) и две вращательные (углы, которые связь составляет с осями координат);  $i=i_{\text{пост}}+i_{\text{вр}}=5$ .

### 3. Абсолютно твердое тело (многоатомная молекула с жесткой связью)

Такая молекула имеет три поступательные степени свободы – координаты центра масс и три вращательные степени свободы – углы с осями координат.

$$i=i_{\text{пост}}+i_{\text{вр}}=6.$$

Любая система из  $N$  частиц имеет  $3N$  степеней свободы. Любая жесткая связь между частицами уменьшает число степеней свободы на единицу.

**4. Молекулы с упругой связью между атомами.** Такие молекулы имеют дополнительные колебательные степени свободы. Для линейных молекул, состоящих из  $n$  атомов:



$$i_{\text{кол}}=3n-5;$$

для нелинейных молекул:



$$i_{\text{кол}}=3n-6.$$

Для идеального одноатомного газа  $E_{\text{к}} = \frac{3}{2}kT$ . Отсюда следует, что на каждую степень свободы приходится одинаковая кинетическая энергия, равная  $\frac{1}{2}kT$ .

Если молекула имеет  $i$  поступательных и вращательных степеней свободы, то ее энергия  $\frac{i}{2}kT$ . На каждую колебательную степень свободы приходится и кинетическая и потенциальная энергия, следовательно, на колебательную степень свободы приходится энергия, равная  $kT$ .

В общем случае число степеней свободы при расчете внутренней энергии:

$$i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вр}} + 2i_{\text{кол}}$$

Для идеального газа:

$$U = \frac{i_{\text{пост}}}{2} kTN + \frac{i_{\text{вр}}}{2} kTN + \left( \frac{i_{\text{кол}}}{2} + \frac{i_{\text{кол}}}{2} \right) kTN = \frac{i}{2} kTN = \frac{m}{M} \frac{i}{2} kTN_A = \frac{m}{M} \frac{i}{2} RT \quad - \quad \text{внут-}$$

ренняя энергия идеального газа зависит только от температуры.

Т. к. температура является термодинамическим параметром системы, то внутренняя энергия является функцией состояния системы.

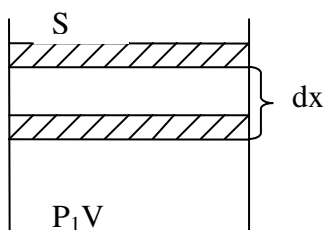
Изменение внутренней энергии – полный дифференциал:

$$dU = \frac{m}{M} \frac{i}{2} R dT.$$

Изменение внутренней энергии не зависит от того, каким образом система перешла из одного состояния в другое, а будет определяться только начальным и конечным состояниями системы.

## Теплота и работа

Изменить температуру системы – это значит изменить ее внутреннюю энергию. Изменить внутреннюю энергию закрытой термодинамической системы можно двумя способами: либо при совершении работы, либо с помощью теплообмена. В отсутствие внешних силовых полей работа совершается лишь в процессе изменения объема и формы системы. При этом взаимодействие системы с внешней средой характеризуется давлением, которое оказывает система. Пусть газ, давление которого  $P$ , находится в сосуде объемом  $V$  под поршнем площадью  $S$  под давлением  $P$ .



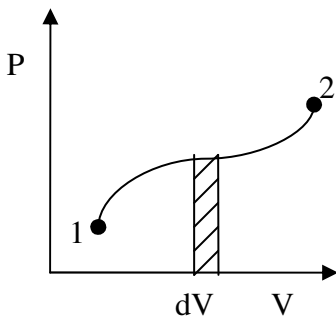
Газ медленно расширяется, перемещая поршень на малое расстояние  $dx$  таким образом, что давление под поршнем можно считать

постоянным. При этом газ совершает над поршнем работу:

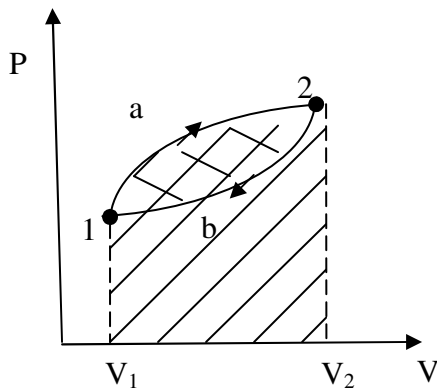
$$dA = Fdx = PSdx$$

Учитывая, что  $Sdx = dV$  – бесконечно малое изменение объема, получим формулу элементарной работы  $dA = PdV$ . Работа, совершаемая при конечных изменениях объема термодинамической системы

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P(V)dV$$



Элементарная работа  $dA$  численно равна площади прямоугольника, при этом считается, что давление не изменяется.



Работа при термодинамическом процессе  $A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} P(V)dV$  численно равна

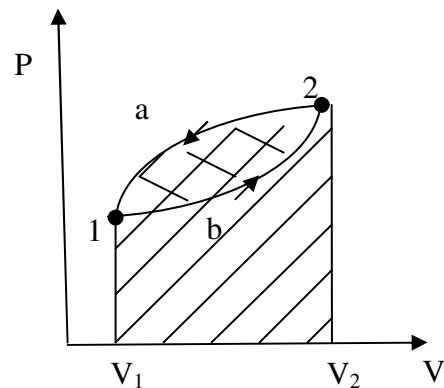
площади криволинейной трапеции.

Для замкнутого процесса  $1a2b1$  работа складывается из работ на участках  $1a2$

и  $2b1$ , причем  $A_{1a2} > 0$ ,  $A_{2b1} < 0$  и  $A_{1a2} > |A_{2b1}|$ .

Суммарная работа  $A = A_{1a2} + A_{2b1}$  численно равна площади ограниченной замкнутой кривой. В данном случае, когда цикл идет по часовой стрелке в координатах  $PV$ , суммарная работа за цикл  $A > 0$ .

В том случае, когда цикл идет против ча-



совой стрелки, суммарная работа за цикл

$$A = A_{1b2} + A_{2a1} < 0$$

**Теплообмен** происходит между термодинамическими системами (или частями одной системы), нагретыми до различных температур. Различают три вида теплообмена: конвекционный теплообмен, теплопроводность, теплообмен излучением («лучистый» теплообмен).

**Конвекционный теплообмен** – передача теплоты между движущимися неравномерно нагретыми частями газов, жидкостей или газами, жидкостями и твердыми телами.

**Теплопроводность** – передача теплоты от одной части неравномерно нагретой системы к другой.

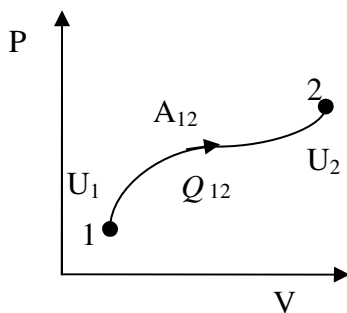
**Теплообмен излучением** – происходит без непосредственного контакта систем, обменивающихся энергией, и заключается в испускании и поглощении телами энергии электромагнитного излучения.

В результате теплообмена температура и внутренняя энергия отдельных частей системы выравнивается. Энергия, передаваемая термодинамической системе путем теплообмена, называется теплотой  $Q$ . Работа и теплота являются энергетическими характеристиками процессов изменения состояния термодинамических систем, но не являются характеристиками самих состояний. Теплота и работа зависят от процессов, происходящих в термодинамических системах. Поэтому для обозначения теплоты и работы применяются не полные дифференциалы ( $dQ$  и  $dA$ ), а вариации ( $\delta Q$  и  $\delta A$ ). Различие форм передачи энергии термодинамической системе путем совершения работы и при помощи теп-

лообмена состоит в том, что при совершении работы энергия направленного движения системы переходит в энергию хаотичного теплового движения частей системы и частиц, составляющих систему. Во втором случае энергия хаотичного теплового движения частиц одной части системы переходит в энергию хаотичного движения частиц другой части системы.

### Первый закон (первое начало) термодинамики

Два способа изменения внутренней энергии термодинамической системы позволяют сформулировать закон сохранения энергии для всех тепловых процессов, происходящих в этой системе при переходе из одного состояния в другое.



Теплота, сообщаемая системе, идет на увеличение внутренней энергии системы и на совершение этой системой работы.

$$Q_{12} = A_{12} + \Delta U_{12}$$

При малых изменениях состояния системы

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

Здесь:

$Q_{12} = \int_1^2 \delta Q$  - зависит от процесса, при котором совершается переход из состояния 1 в состояние 2.

$\Delta U_{12} = U_2 - U_1 = \int_1^2 dU$  - не зависит от процесса, при котором совершается переход из состояния 1 в состояние 2, а зависит от начального и конечного состояний термодинамической системы.

$A_{12} = \int_1^2 \delta A$  - зависит от процесса, при котором совершается переход из состояния 1 в состояние 2.

Закон сохранения энергии для тепловых процессов, происходящих в термодинамических системах, показывает, что невозможен вечный двигатель I рода, т. е. такой тепловой двигатель, который работает без пополнения энергии извне.

Если  $\delta Q = 0$ , то  $\delta A = -dU$  – термодинамическая система будет совершать работу за счет убыли внутренней энергии, а внутренняя энергия величина конечная.

Условимся обозначать:

$\delta Q > 0$  – система получает теплоту;

$\delta Q < 0$  – система отдает теплоту;

$dU > 0$  – внутренняя энергия системы возрастает;

$dU < 0$  – внутренняя энергия системы убывает;

$\delta A > 0$  – система совершает работу;

$\delta A < 0$  – над системой совершается работа.

### Теплоемкость

**Теплоемкость** – это физическая величина, которая характеризует способность тел накапливать энергию теплового движения, численно равна количеству теплоты, которое нужно сообщить телу для нагревания его на  $1^\circ\text{K}$ .

$$C = \frac{dQ}{dT} \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{K}} \right].$$

**Удельная теплоемкость** – количество теплоты, необходимое для нагревания единицы массы газа на  $1^\circ\text{K}$ .

$$C_{уд} = \frac{dQ}{m dT} \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{K}} \right].$$

**Молярная теплоемкость** – количество теплоты, необходимое для нагревания 1 моля газа на 1°K.

$$C_{\text{мол}} = \frac{M}{m} \frac{dQ}{dT} \quad \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}} \right], \text{ причем:}$$

$$C_{\text{уд}} = \frac{C_{\text{мол}}}{M}$$

Величина теплоемкости существенно зависит от условий, при которых происходит нагревание газа.

Теплоемкость при  $P=\text{const}$ :

$$C_p = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p$$

Теплоемкость при  $V=\text{const}$ :

$$C_v = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_v$$

Теплоемкость при  $T=\text{const}$  теряет свой смысл, т. к. она равна  $\infty$ .

Теплоемкость при адиабатном процессе

$$C_Q = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_Q = 0$$

## Применение первого начала термодинамики к различным процессам

### 1. Изохорический процесс

$V=\text{const}$

$$1. \quad \delta Q = dU + \delta A = dU + PdV = dU = \frac{m}{M} \frac{i}{2} R dT - \text{все количество теплоты, под-}$$

водимое к системе затрачивается на изменении внутренней энергии газа.

$dV=0$ , т. к.  $V=\text{const}$

2. Молярная теплоемкость:

$$C_v = \frac{M}{m} \frac{\delta Q}{dT} = \frac{M}{m} \frac{dU}{dT} = \frac{M}{m} \frac{m}{M} \frac{i}{2} R \frac{dT}{dT} = \frac{i}{2} R$$

$$\text{Удельная теплоемкость: } C_{уд} = \frac{C_{\text{мол}}}{M} = \frac{i}{2} \frac{R}{M}$$

3. Изменение внутренней энергии:

$$dU = \frac{m}{M} \frac{i}{2} R dT = \frac{m}{M} C_v dT$$

$$4. \text{ Количество теплоты: } \delta Q = dU = \frac{m}{M} C_v dT$$

5. Работа:  $\delta A = PdV = 0$ , т. к.  $V = \text{const}$  и  $dV = 0$

## 2. Изобарический процесс

$P = \text{const}$

1.  $\delta Q = dU + \delta A = dU + PdV = \frac{m}{M} \frac{i}{2} R dT + \frac{m}{M} R dT = \frac{m}{M} \frac{i+2}{2} R dT$  – все количество теплоты, подводимое к системе затрачивается на изменение внутренней энергии системы и на работу расширения газа.

2. Молярная теплоемкость

$$C_p = \frac{M}{m} \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p = \frac{M}{m} \frac{m}{M} \frac{i+2}{2} R \frac{dT}{dT} = \frac{i+2}{2} R = \frac{i}{2} R + R = C_v + R$$

$$C_p = C_v + R \text{ - уравнение Майера.}$$

3. Изменение внутренней энергии

$$dU = \frac{m}{M} \frac{i+2}{2} R dT = \frac{m}{M} C_v dT$$

4. Количество теплоты

$$\delta Q = dU + \delta A = dU + PdV = \frac{m}{M} C_v dT + \frac{m}{M} R dT = \frac{m}{M} (C_v + R) dT = \frac{m}{M} C_p dT$$

5. Работа идеального газа

$$A = \int_{V_2}^{V_1} p dV = p(V_2 - V_1) = p\Delta V$$

### 3. Изотермический процесс

$$T = \text{const}$$

1.  $\delta Q = \delta A$  – все количество теплоты, подводимое к системе, затрачивается на работу расширения газа.

2. Изменение внутренней энергии  $dU = 0$ .

3. Молярная теплоемкость  $C_T = \frac{M}{m} \left( \frac{dQ}{dT} \right) = \infty$

4. Работа  $A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{m}{M} \frac{RT}{V} dV = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1}$ .

### 4. Адиабатный процесс

Количество теплоты  $Q = 0$ .

Это такой процесс, который идет без теплообмена с окружающей средой.

1. Молярная теплоемкость  $C_Q = \frac{M}{m} \left( \frac{dQ}{dT} \right)_Q = 0$

2. Изменение внутренней энергии

$$dU = \frac{m}{M} \frac{i}{2} R dT$$

$$\delta Q = dU + \delta A = 0$$

$$dU = -\delta A$$

Изменение внутренней энергии происходит за счет работы газа над внешними телами или за счет работы внешних тел над газом.

3.  $\delta A = -dU$  – работа газа над внешними телами совершается за счет убыли внутренней энергии идеального газа.

## Уравнение адиабатного процесса

Согласно первому началу термодинамики:

$$\delta Q = dU + \delta A = dU + PdV = \frac{m}{M} C_v dT + \frac{m}{M} RT \frac{dV}{V}$$

Учитывая, что в адиабатном процессе  $\delta Q = 0$ , получим дифференциальное

уравнение  $C_v dT + RT \frac{dV}{V} = 0$ , которое решаем, разделяя переменные

$$\frac{dT}{T} + \frac{R}{C_v} \frac{dV}{V} = 0, \text{ интегрируя, получим } \ln T + \frac{R}{C_v} \cdot \ln V = \text{const}. \text{ В итоге}$$

$$\ln(T V^{\frac{R}{C_v}}) = \text{const}, \text{ где } \frac{R}{C_v} = \frac{C_p - C_v}{C_v} = \frac{C_p}{C_v} - 1 = \gamma - 1$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{const} = e^{\text{const}} \quad (1)$$

$$\text{Здесь } \gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{\frac{i+2}{2}R}{\frac{i}{2}R} = \frac{i+2}{i} \text{ - показатель адиабаты.}$$

Рассмотрим два различных состояния:

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = \text{const}$$

$$T_2 V_2^{\gamma-1} = \text{const}$$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

$$\frac{T_1}{T_2} = \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1}$$

Воспользуемся уравнением Менделеева-Клайперона

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

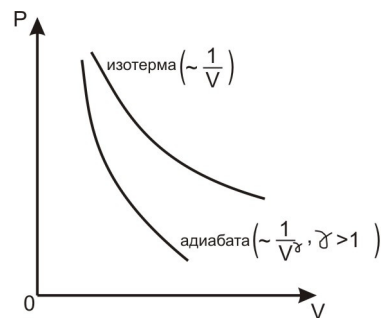
Умножим правую и левую часть на  $TV^{\gamma-1}$

$$PVT^{\gamma-1} = \frac{m}{M} RT T^{\gamma-1} = \frac{m}{M} RT \text{const}$$

$$PV^{\gamma} = \frac{m}{M} R \text{const} = \text{const}$$

$$PV^{\gamma} = \text{const} \quad (2)$$

(1) и (2) представляют собой уравнение адиабаты идеального газа и называются уравнениями Пуассона. В координатах  $PV$  график адиабатного процесса имеет вид:



### Работа при адиабатном процессе

При адиабатном процессе согласно первому началу термодинамики  $\delta Q = dU + \delta A = 0$  работа совершается за счет убыли внутренней энергии термодинамической системы:

$$\delta A = -dU = -\frac{m}{M} \frac{i}{2} R dT$$

При конечном изменении объема

$$A = -\int_1^2 \frac{m}{M} \frac{i}{2} R dT = -\frac{m}{M} \frac{i}{2} R \int_1^2 dT = -\frac{m}{M} \frac{i}{2} R (T_2 - T_1) = \frac{m}{M} \frac{i}{2} R T_1 -$$

$$\frac{m}{M} \frac{i}{2} R T_2 = \frac{i}{2} \left( \frac{m}{M} R T_1 - \frac{m}{M} R T_2 \right) = \frac{i}{2} (P_1 V_1 - P_2 V_2).$$

Определим коэффициент  $\frac{i}{2}$

$$\gamma - 1 = \frac{C_p}{C_v} - 1 = \frac{i + 2}{i} - 1 = \frac{2}{i}, \text{ отсюда:}$$

$$\frac{i}{2} = \frac{1}{\gamma - 1}$$

Тогда формулу работы можно переписать в виде:

$$A = \frac{1}{\gamma - 1} (P_1 V_1 - P_2 V_2) = \frac{P_1 V_1}{\gamma - 1} \left(1 - \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1}\right) = \frac{P_1 V_1}{\gamma - 1} \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) = \frac{P_1 V_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma - 1}\right]$$

$$A = \frac{P_1 V_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma - 1}\right]$$

$$A = \frac{m}{M} \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma - 1}\right]$$

### Политропный процесс

Изотермический и адиабатный процессы являются идеальными, на практике их осуществить невозможно, к ним можно только приблизиться. Изотермический процесс должен происходить бесконечно медленно; адиабатный процесс должен происходить бесконечно быстро, либо с конечной скоростью, но в адиабатной оболочке, теплопроводность которой равна нулю, что практически осуществить нельзя. В природе происходят реальные процессы, являющиеся промежуточными между адиабатными и изотермическими. Такие процессы являются политропными. Чтобы определить такой процесс, необходимо наложить на него только одно ограничение: считать, что повышение температуры тела пропорционально  $\delta Q = C dT$  сообщенному телу количеству теплоты, так что теплоемкость тела при политропном процессе постоянна:

$$C = \text{const}$$

Рассмотрим политропный процесс для идеального газа. Согласно первому началу термодинамики

$$\delta Q = dU + \delta A = CdT = \frac{m}{M} C_v dT + PdV$$

Выразим P из уравнения Менделеева-Клайперона:

$$P = \frac{m}{M} \frac{RT}{V}$$

$$\text{Тогда } \delta Q = \frac{m}{M} C_v dT + \frac{m}{M} \frac{RTdV}{V},$$

используя уравнение Майера  $R = C_p - C_v$ , получим

$$C_v dT + (C_p - C_v) T \frac{dV}{V} = CdT$$

$$\text{Разделим переменные } \frac{dT}{T} + \frac{C_p - C_v}{C_v - C} \frac{dV}{V} = 0,$$

$$\text{и интегрируя, получим } \ln T + \ln V^{\frac{C_p - C_v}{C_v - C}} = \text{const}$$

Обозначим:

$$\frac{C_p - C}{C_v - C} = n, \text{ где } n \text{ – показатель политропы.}$$

Отсюда:

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

Следовательно:

$$TV^{n-1} = \text{const} \text{ – уравнение политропы идеального газа.}$$

Два других уравнения политропного процесса имеют вид:

$$T^n P^{1-n} = \text{const}$$

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

Адиабатный и изотермический процессы являются граничными для политропного процесса.

Для адиабатного процесса  $C=0$ . Следовательно:

$$n = \frac{C_p - C}{C_v - C} = \frac{C_p}{C_v} = \gamma$$

Для изотермического процесса:  $C = \infty$

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

Для изобарного процесса при  $C = C_p$  имеем:

$$n = \frac{C_p - C_p}{C_v - C_p} = 0$$

Для изохорного процесса при  $C = C_v$  имеем:

$$n = \frac{C_p - C_v}{C_v - C_v} = \infty$$

### **Классическая молекулярно-кинетическая теория теплоемкостей идеального газа и ее ограниченность**

Согласно классической молекулярно-кинетической теории теплоемкости идеального газа

$$C_v = \frac{i}{2} R; \quad C_p = \frac{i+2}{2} R$$

не зависят от температуры. Однако эксперименты при низких температурах и высоких давлениях показали сильную зависимость  $C_p$  и  $C_v$  от температуры. Это привело к мысли, что некоторые степени свободы «замораживаются» при низких температурах. При повышении температуры могут включаться некоторые дополнительные степени свободы: при низких температурах включены лишь поступательные степени свободы, затем при повышении температуры возбуждаются вращательные и колебательные степени свободы. Переход осуществляется не скачком, а постепенно, в некотором интервале температур. Это объясняется тем, что при определенной температуре существует лишь возможность

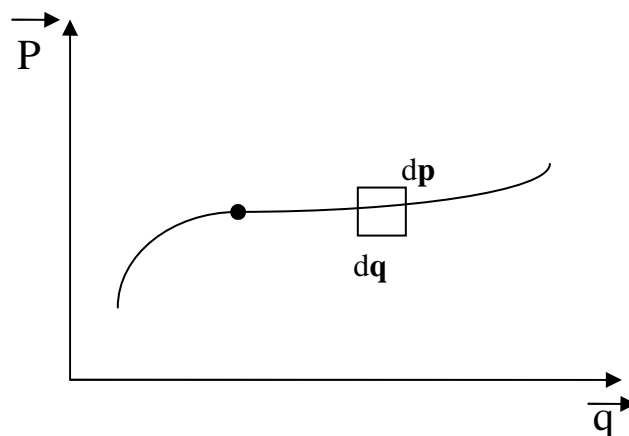
перехода молекул в другой режим движения, но эта возможность реализуется не всеми молекулами сразу, а лишь их небольшой частью. Объяснить зависимость теплоемкости от температуры классической теории не удалось. Но такую зависимость и качественно и количественно объясняет квантовая статистика.

### Основы статистической физики

Статистическая физика предлагает статистический метод исследования термодинамических систем, состоящих из большого числа частиц. Основная задача статистической физики – найти распределение частиц, составляющих термодинамическую систему, по координатам и скоростям и с их помощью определить средние значения физических характеристик системы.

### Фазовое пространство. Функция распределения

Для количественного описания статистических закономерностей вводят в рассмотрение многомерное пространство, которое назовем фазовым пространством. Под фазовым понимают пространство, в котором в качестве координатных осей выбирают координаты  $q_i$  и импульсы  $p_i$  частиц, входящих в макроскопическую систему  $A$ . Если в систему  $A$  входит  $N$  частиц, то размерность фазового пространства равна  $3N+3N=6N$ .  $3N$  координатных осей фазового пространства соответствуют возможным тройкам проекций координат всех частиц системы  $A$ , другие  $3N$  осей определяют тройки проекций всех импульсов. Условно фазовое пространство может быть изображено следующим образом:



Совокупность координат  $q_i$  и импульсов  $p_i$  всех частиц системы  $A$  в некоторый момент времени называется фазовой или изобразительной точкой. Фазовые точки могут оказаться в самых различных участках фазового пространства из-за сложного и запутанного взаимодействия системы  $A$  с окружающими телами. За достаточно большое время система  $A$  побывает во всех возможных микросостояниях, которые совместимы с данным макросостоянием.

Рассмотрим некоторый малый объем фазового пространства.

$$dV = dq_1 dq_2 \dots dq_{3N} dp_1 dp_2 \dots dp_{3N} = d\mathbf{q} d\mathbf{p}$$

который соответствует значениям координат и импульсов частиц, лежащих в интервале  $q_i; q_i + dq_i; p_i; p_i + dp_i$  ( $i=1, 2, \dots, 3N$ ), или в векторном виде  $(\mathbf{q}; \mathbf{q} + d\mathbf{q}; \mathbf{p}; \mathbf{p} + d\mathbf{p})$ .

В течение достаточно большого времени фазовая траектория много раз пройдет через участок пространства  $d\mathbf{q} d\mathbf{p}$ .

Пусть  $dt$  есть время, в течение которого макро состояния системы могут изображаться фазовыми точками, попадающими в фазовый объем  $d\mathbf{q} d\mathbf{p}$ .

Величина

$$dw = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{dt}{t}$$

есть вероятность того, что в произвольный момент времени система будет находиться в одном из микросостояний с координатами и импульсами в интервале  $\mathbf{q}; \mathbf{q} + d\mathbf{q}; \mathbf{p}; \mathbf{p} + d\mathbf{p}$ . Чем больше фазовый объем, тем больше вероятность застать в нем фазовую точку, т. е.

$$dw(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) d\mathbf{p} d\mathbf{q}$$

$\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q})$  – коэффициент пропорциональности (плотность вероятности) называется функцией статистического распределения или функцией распределения. Знание явного вида функции распределения позволяет рассчитать средние значения любых параметров  $x$  системы  $A$ .

Можно показать, что  $\langle x \rangle$  практически совпадает с экспериментальным или истинным значением  $x$  системы  $A$ .

Количественной характеристикой отклонения истинного значения  $x$  от среднего  $\langle x \rangle$  служит относительная флуктуация.

$$\delta_x = \frac{\sqrt{\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle}}{\langle x \rangle} = \frac{\sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}}{\langle x \rangle}$$

Можно показать, что

$$\delta_x \sim \frac{\sqrt{N}}{N} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Так если  $N \sim 10^{24}$  то  $\delta_x \sim 10^{-12}$ , что ничтожно мало.

Условие нормировки функции  $\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ :

$$\int d\omega(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \int \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) d\mathbf{p} d\mathbf{q} = 1,$$

интеграл берется по всему фазовому пространству.

Отдельные части системы  $A$  статистически независимы, это означает, что состояние, в котором находится одна из частей системы  $A$ , никак не влияет на состояние других ее частей. Если имеется система  $AB$ , состоящая из двух систем  $A$  и  $B$ , то

$$d\omega_{AB} = d\omega_A + d\omega_B$$

$$\rho_{AB} = \rho_A \rho_B$$

При движении фазовых точек по траекториям их плотность с течением времени не меняется.

### Каноническое распределение Гиббса

Пусть имеем замкнутую макроскопическую систему, где энергия  $E = \text{const}$  и число частиц  $n = \text{const}$ . Стоит задача отыскать вероятность  $w(E_i, n)$  заставить систему в состоянии  $E_i$  при фиксированном числе частиц  $n$ . Каждому значению  $E_i$  и  $n$  отвечает некоторая группа состояний  $\Gamma(E_i, n)$ . Все состояния с данной энергией и данным числом частиц равновероятны, следовательно, вероятность того,

что замкнутая система находится в одном из них, будет пропорциональна числу состояний с данной энергией и данным числом частиц:

$$w(E_i, n) \sim \Gamma(E_i, n) -$$

- микроканоническое распределение.

На практике замкнутых систем нет, есть некоторые макроскопические системы А, находящиеся в термостате В. В этом случае происходит обмен энергией и частицами с термостатом. При рассмотрении систем с классической точки зрения состояния и свойства системы меняются непрерывно, следовательно вероятность застать систему А с энергией  $E_i$  в одном из состояний  $\Gamma(E_i)$  при неизменном числе частиц:

$$dw(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \frac{\exp\left(\frac{-E(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{kT}\right) d\mathbf{p} d\mathbf{q}}{\int_{(\mathbf{p}, \mathbf{q})} \exp\left(\frac{-E(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{kT}\right) d\mathbf{p} d\mathbf{q}} -$$

каноническое распределение Гиббса – определяет статистическое распределение любого макроскопического тела, являющегося сравнительно малой частью некоторой замкнутой системы.

Следовательно, плотность вероятности, или функция распределения:

$$\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \frac{\exp\left(\frac{-E(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{kT}\right) d\mathbf{p} d\mathbf{q}}{\int_{(\mathbf{p}, \mathbf{q})} \exp\left(\frac{-E(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{kT}\right) d\mathbf{p} d\mathbf{q}}$$

Функцию распределения Гиббса можно еще представить в виде

$$\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = A \exp\left(-\frac{E(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{kT}\right)$$

$E(\mathbf{p}, \mathbf{q})$  – энергия тела как функция координат и импульсов, константа А определяется из условия нормировки:

$$\int \rho d\mathbf{q} d\mathbf{p} = A \int_{\Gamma} \exp\left(-\frac{E(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{kT}\right) d\mathbf{p} d\mathbf{q} = 1$$

## Максвелловское распределение молекул газа по скоростям

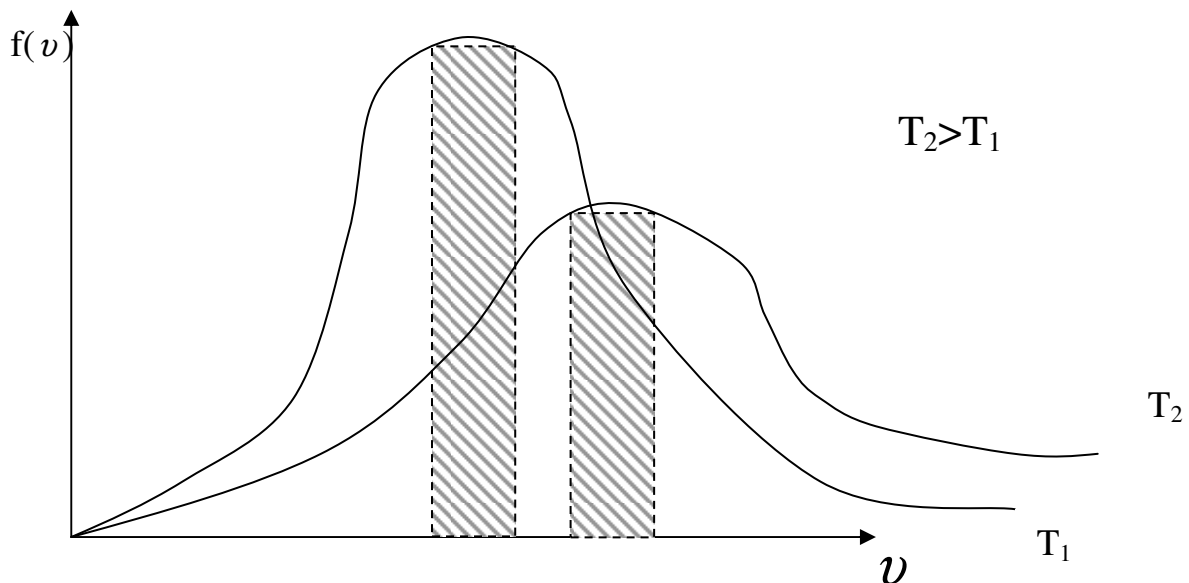
В процессе теплового движения молекулы газа даже при  $T=\text{const}$  обмениваются энергиями и поэтому скорости молекул разные. Однако было показано, что в газе устанавливается некоторое распределение молекул по скоростям. Число молекул  $dN$ , имеющих скорости в узком интервале от  $\bar{v}$  до  $v+dv$ , пропорционально общему числу молекул и ширине этого интервала

$$dN=f(v)Nd v$$

$f(v)$  – коэффициент пропорциональности, который не постоянен и называется функцией распределения. Эта функция распределения была теоретически выведена Максвеллом. Для модуля скорости, функция распределения Максвелла имеет вид:

$$f(v) = 4\pi v^2 \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left( -\frac{mv^2}{2kT} \right)$$

$$\begin{array}{ll} \text{При } v \rightarrow 0 & f(v) \rightarrow 0 \\ v \rightarrow \infty & f(v) \rightarrow 0 \end{array}$$



С повышением температуры  $\max f(v)$  смещается в сторону больших скоростей. Это означает, что с повышением температуры доля молекул, имеющая большую скорость, возрастает.

$$dN = Nf(v)dv$$

$f(v)dv$  - площадь заштрихованного участка

$\frac{dN}{N} = f(v)dv$  - характеризует долю молекул, движущихся в узком интервале

скоростей. Чем больше эта площадь, тем больше число частиц, движущихся в узком интервале скоростей  $[v, v+dv]$ .

Вся площадь под кривой

$$\int_0^{\infty} f(v)dv = 1 \quad - \text{это есть условие нормировки функции } f(v)$$

Наиболее вероятной будет скорость, при которой  $f(v)$ -max.

Найдем производную и приравняем ее к нулю:

$$\frac{d}{dv} \left[ \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2 \right] = 0$$

$$-v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \frac{m2v}{2kT} + 2v \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) = v \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \left(2 - \frac{mv^2}{kT}\right) = 0$$

Равенство выполняется, если:

1.  $v=0$

2.  $\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) = 0$  при  $v \rightarrow \infty$

3.  $2 - \frac{mv^2}{kT} = 0$  - при этом условии  $f(v)$  имеет max.

Наиболее вероятная скорость движения молекул:

$$v_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

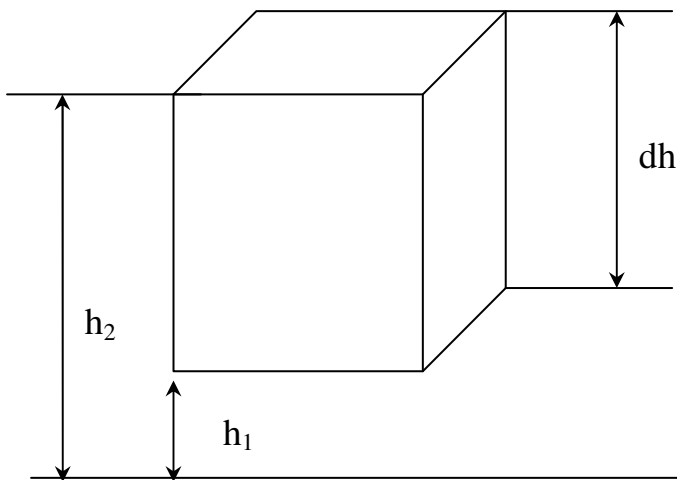
Средняя арифметическая скорость -  $\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v \cdot f(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$

Среднеквадратичная скорость -  $\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \int_0^{\infty} v^2 \cdot f(v) dv = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$

Для относительной скорости  $u = \frac{v}{v_g}$  закон распределения молекул по скоростям:

$$\frac{dN}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \exp(-u^2) u^2 du$$

### Барометрическая формула. Распределение Больцмана.



Протяженность атмосферы относительно поверхности Земли указывает на то, что на молекулы воздуха действует сила тяжести и что они находятся в движении. При отсутствии сил тяготения слой воздуха рассосался бы, а при отсутствии теплового движения все молекулы упали бы на Землю.

В силу беспорядочности движения молекулы рассеиваются, т.к. сила тяготения с высотой убывает.

Атмосферное давление – сила давления (веса) воздуха верхних слоев на нижние, отнесенная к единице площади. С высотой плотность  $\rho$  уменьшается, следовательно уменьшается давление.

Выделим воздушный столб высотой  $dh$  и площадью  $1\text{ м}^2$ .

$$dh = h_2 - h_1$$

Пусть  $n_0$  - концентрация молекул в выделенном объеме.

Будем считать, что массы молекул одинаковы и  $g = \text{const}$ , т.к.  $dh \rightarrow 0$

Обозначим давление  $P_1$  на высоте  $h_1$ , давление на высоте  $h_2 - P_2$

Тогда  $P_2 - P_1 = -dP$ , так как давление с высотой убывает. Учитывая, что

$P_1 = P_2 + dF_g \cdot S$ , где  $F_g = mgn_0 S dh$  - вес воздуха в столбе, получим при  $S = 1\text{ м}^2$ :

$$-dP = mgn_0 dh (*)$$

При близких к нормальным условиям, можно считать, что воздух подчиняется законам идеального газа:

$$P = n_0 kT; \quad n_0 = \frac{P}{kT},$$

$$\frac{dP}{P} = -\frac{mg}{kT} d$$

$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = -\int_{h_1}^{h_2} \frac{mg}{kT} dh, \text{ для изотермической атмосферы } (T = \text{const}), \text{ получим:}$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{mg}{kT} \Delta h$$

$$\text{или } \Delta h = \frac{kT}{mg} \ln \frac{P_2}{P_1} \text{ - барометрическая формула}$$

Пропотенцируем

$$\frac{P_2}{P_1} = \exp\left(-\frac{mg}{kT} \Delta h\right)$$

$P_2 = P_1 \exp\left(-\frac{mg}{kT} \Delta h\right)$  - барометрическая формула, при переходе к молярной массе  $M$  принимает вид:

$$P_2 = P_1 \exp\left(-\frac{Mg}{RT} \Delta h\right)$$

Из (3) и (4) видно, что чем тяжелее газ, тем быстрее падает давление.

Далее получим зависимость концентрации молекул от высоты. Считая  $T = \text{const}$ , продифференцируем основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеального газа:

$$dP = kT dn_0$$

Подставим формулу (\*)

$$-mgn_0 dh = kT dn_0$$

и проинтегрируем:

$$\int_{n_{01}}^{n_{02}} \frac{dn_0}{n_0} = -\int_{h_1}^{h_2} \frac{mg}{kT} dh$$

В результате получим новое уравнение

$$\ln \frac{n_{02}}{n_{01}} = -\frac{mg}{kT} \Delta h,$$

Которое пропотенцируем:

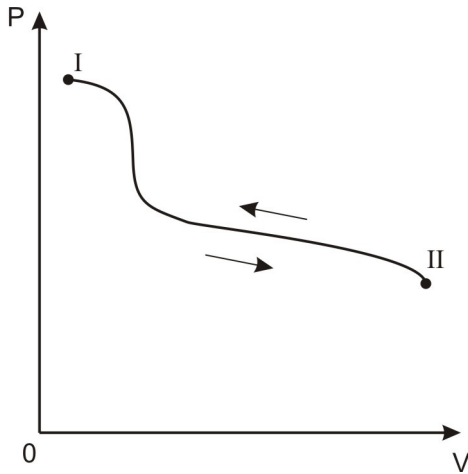
$$n_{01} = n_{02} \exp\left(-\frac{mg}{kT} \Delta h\right) \quad (5)$$

Формула (5) – это распределение Больцмана для частиц в поле силы тяжести.

В общем виде распределение Больцмана справедливо для любых одинаковых частиц, находящихся в любом потенциальном поле в состоянии хаотического теплового движения.

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right)$$

### Обратимые и необратимые процессы. Круговые процессы (циклы).



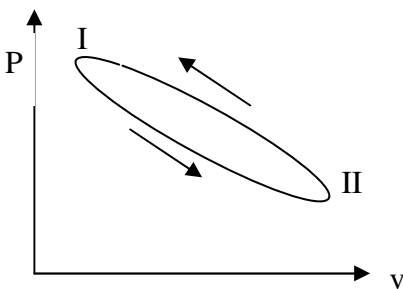
Пусть в результате некоторого процесса термодинамическая система перешла из состояния I в состояние II и затем снова возвратилась в состояние I. Процесс называется обратимым, если возможно осуществить обратный переход от II к I через те же промежуточные состояния так, чтобы не было изменений в окружающих телах. Все остальные процессы являются необратимыми.

Процессы будут заведомо необратимыми, если:

1. В системе действуют внешние силы трения
2. В системе возникают явления переноса

Все процессы, сопровождающиеся теплопередачей от более нагретых тел к менее нагретым, являются необратимыми. Необратимыми являются также процессы расширения газа, даже в пустоту.

Внутренняя энергия является функцией состояния системы  $U = U(P, V, T)$ , т.е. она однозначно связана с основными параметрами системы. В равновесных и обратимых процессах  $dU = 0 \Rightarrow U = const$

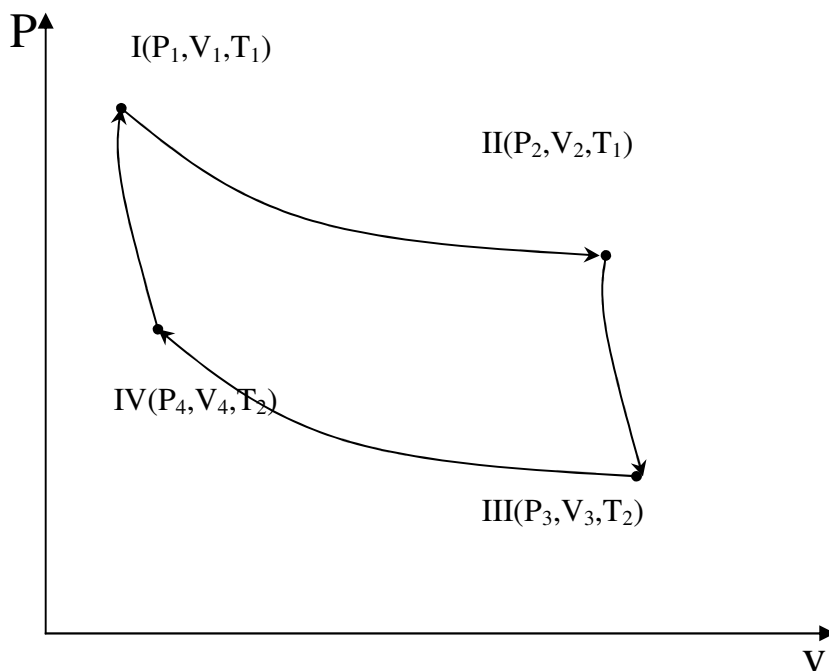


Если система из состояния I переводится в состояние II, а затем через другие промежуточные состояния возвращается в состояние I, то совершается круговой процесс или цикл. Круговым процессом или циклом называется такая совокупность

термодинамических процессов, в результате которых система возвращается в

исходное состояние. Термодинамическая система, совершающая круговой процесс и обменивающаяся энергией с другими телами, называется рабочим телом. Обычно таким телом является газ. Циклы лежат в основе работы тепловых и холодильных машин. Если в таком процессе обход совершается по часовой стрелке, то система совершает положительную работу (против внешних сил) и является тепловым двигателем. Если обход совершается против часовой стрелки, то внешние тела совершают работу над системой, и она является холодильником. При цикле  $\Delta U=0$  (т.е. внутренняя энергия системы не меняется). Поэтому работа цикла может совершаться только за счет внешних источников, подводящих к системе теплоту (т.е. нагревателей).

**Принцип действия тепловой и холодильной машины. КПД тепловой машины. Идеальная тепловая машина Карно и ее КПД.**



Рассмотрим идеальный газ, который совершает обратимый круговой процесс (цикл). Такой процесс может состоять лишь из двух изотерм (при температурах нагревателя и холодильника), и двух адиабат. Этот процесс называется циклом Карно.

Из состояния I в состояние II переведем газ при  $T_1 = \text{const}$ . При таком изотермическом расширении газ получает новое количество теплоты  $\delta Q_1$  и совершает работу  $\delta A_1 = \delta Q_1$ , при этом  $\Delta U = 0$ .

Из состояния II в состояние III переведем газ адиабатически ( $\delta Q = 0$ ), при этом температура его изменится от  $T_1$  до  $T_2$ .

$\delta A_2 = -\Delta U$  - работа совершается за счет уменьшения внутренней энергии.

Из состояния III в состояние IV переведем газ при изотермическом процессе.

Газ сжимается, следовательно, выделяется теплота.

$$-\delta Q = -\delta A_3$$

Над системой производится работа, тепло выделяется.

Из состояния IV переведем газ в состояние I при адиабатическом сжатии ( $\delta Q = 0$ ).

$$-\delta A_4 = \Delta U$$

(работа над системой приводит к увеличению внутренней энергии)

1) Изотермический процесс:

$$Q_1 = A_{1,2} = \frac{m}{M} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1)$$

$$-Q_2 = -A_{3,4} = -\frac{m}{M} RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

2) Адиабатный процесс:

$$A_{2,3} = -\Delta U = -\frac{i}{2} \frac{m}{M} R(T_2 - T_1)$$

$$-A_{4,1} = \Delta U = \frac{i}{2} \frac{m}{M} R(T_2 - T_1)$$

КПД теплового процесса.

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

A – совершаемая работа

$Q_1$  - количество переданной нагревателем теплоты

$$\eta = \frac{\sum A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{\frac{m}{M} RT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) - \frac{m}{M} RT_2 \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right)}{\frac{m}{M} RT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)} = \frac{T_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) - T_2 \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right)}{T_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)}$$

(2)

Воспользуемся уравнением адиабатного процесса  $TV^{\gamma-1} = const$

- для перехода II-III

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}$$

или

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{\gamma-1} \quad (3)$$

- для перехода IV-I

$$T_2 V_4^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}$$

или

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_4}{V_1}\right)^{\gamma-1} \quad (4)$$

Сравнивая уравнения (3) и (4), имеем:

$$\left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_4}{V_1}\right)^{\gamma-1}$$

Избавляясь от показателей степени, получим

$$V_3 V_1 = V_2 V_4$$

или

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \quad (5)$$

С учетом (5) формула (2) приобретает вид:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

КПД теплового идеального обратимого цикла Карно (идеальной тепловой машины Карно). Так как  $A = Q_1 - Q_2$ , то для любого теплового двигателя

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}, \text{ а для тепловой машины Карно}$$

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

КПД показывает, какую долю полезная работа составляет от теплоты, подводимой к системе. КПД зависит от разности температур нагревателя и холодильника. В реальных машинах существуют дополнительные потери на преодоление сил трения, на теплообмен и поэтому КПД реальной машины всегда меньше КПД идеальной машины Карно при одних и тех же температурах нагревателя и холодильника. Машина Карно называется идеальной, т.к. все процессы в ней обратимые и отсутствуют силы трения и теплообмен с другими телами. Для любых тепловых машин  $\eta \ll 1$ .

### **Теорема Карно.**

КПД всех обратимых машин, работающих в одинаковых условиях (т.е. при одной и той же температуре нагревателя и холодильника), одинаков и оп-

ределяется только температурами нагревателя и холодильника. В общем случае:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

= - процесс обратимый

< - процесс необратимый.

## II начало термодинамики

I начало термодинамики устанавливает количественное соотношение между теплотой, работой и изменением внутренней энергии тела, но оно не определяет направления течения процессов. II начало термодинамики устанавливает направление течения и характер процессов, происходящих в природе. Основное содержание II закона термодинамики состоит в следующем утверждении: Теплота не может сама собой переходить от менее нагретого тела к более нагретому.

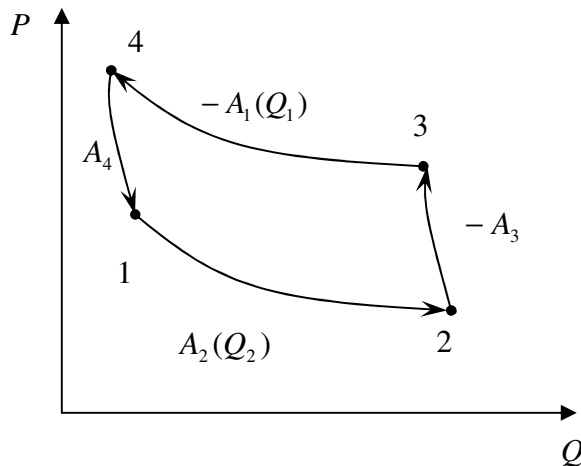
Есть несколько формулировок II закона термодинамики. Приведем две из них.

**Формулировка Клаузиуса:** невозможны процессы, единственным результатом которых был бы переход некоторого количества теплоты от менее нагретого тела к более нагретому (Пример: работа, которую необходимо совершить в холодильнике)

**Формулировка Томсона:** невозможны процессы, единственным результатом которых явилось бы отнятие от кого-то тела некоторого количества теплоты и превращение этой теплоты полностью в работу. (Пример: в тепловом двигателе часть теплоты, полученной от нагревателя, обязательно теряется).

## Принцип работы холодильника. Обратный круговой процесс.

Рассмотрим цикл, обратный циклу Карно:



1-2 – Изотермический процесс при  $T_2 = const$ . Система совершает работу ( $A_2 > 0$ ),  $A_2 = Q_2$ , *т.к.*  $\Delta U_{12} = 0$ .

2-3 – Адиабатический процесс. Над системой совершается работа ( $A_3 < 0$ ),  $A_3 = \Delta U_{23}$ , *т.к.*  $Q_{23} = 0$ .

3-4 – Изотермический процесс при  $T_1 = const$ . Над системой совершается работа ( $A_1 < 0$ ),  $A_1 = Q_1$ , *т.к.*  $\Delta U_{34} = 0$ .

4-1 – Адиабатический процесс. Система совершает работу ( $A_4 < 0$ ),  $A_4 = \Delta U_{41}$ , *т.к.*  $Q_{41} = 0$ .

Работа за цикл  $A = A_1 + A_2 + A_3 + A_4 = -A_1 + A_2 - A_3 + A_4$

Учитывая, что  $A_3 = -A_4$ , так как  $\Delta U_{41} = -\Delta U_{23}$ , получим  $A = -A_1 + A_2 < 0$ . Или

$-A' = -A_1 + A_2$ , где  $A'$  – работа внешних сил над газом. Тогда  $A_1 = A' + A_2$ . Учитывая, что  $A_1 = Q_1$  и  $A_2 = Q_2$ , получим:

$$Q_1 = A' + Q_2$$

Невозможно отнять теплоту  $Q_2$  от менее нагретого тела и передать ее к более нагретому телу без совершения работы внешними силами. Для цикла Карно ранее было получено:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Отсюда

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

Или:

$$\frac{Q_2}{T_2} \geq \frac{Q_1}{T_1}$$

В результате

$$\frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} \geq 0.$$

Отношение количества переданной теплоты к температуре теплоотдатчика  $T_1$  или теплоприемника  $T_2$  называется приведенной теплотой.

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

Условимся, количество теплоты, отданное телу теплоотдатчиком  $Q_1$  считать положительным, а количество теплоты, отданное телом теплоприемнику – отрицательным ( $Q_2$ ). Тогда:

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

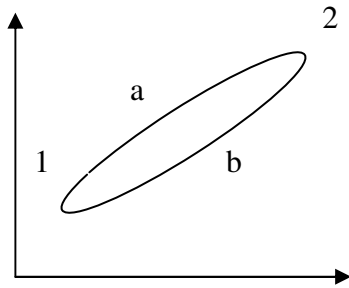
$$\sum \frac{Q}{T} \leq 0$$

При непрерывном изменении состояния тела можно считать, что это тело вступает в непрерывный теплообмен с непрерывным рядом теплоотдатчиков и теп-

лоприемников с непрерывно меняющейся температурой. Тогда  $\Sigma$  заменяется интегралом:

$\int \frac{\delta Q}{T} \leq 0$  - неравенство Клаузиуса, является общим выражением II начала термодинамики.

### Энтропия.



Рассмотрим обратимый цикл 1a2b1.

Тогда интеграл  $\int \frac{\delta Q}{T} \leq 0$  можно представить как сумму двух интегралов

$$\int_{1a}^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_{2b}^1 \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

Учтем обратимость цикла:

$$\int_{1a}^2 \frac{\delta Q}{T} = - \int_{2b}^1 \frac{\delta Q}{T} = \int_{1b}^2 \frac{\delta Q}{T}$$

Независимость интеграла от пути обратимого процесса означает, что этот интеграл выражает изменение некоторой функции состояния тела. Эта функция называется энтропией и обозначается  $S$ .

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = S_2 - S_1$$

В общем случае (для любого процесса)

$$S_2 \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + S_1 \quad (1)$$

Для обратимого равновесного адиабатического процесса  $\delta Q = 0$ ;

$$S_1 = S_2$$

для необратимого процесса  $S_2 > S_1$ .

**II начало** термодинамики (1) можно сформулировать следующим образом:

Энтропия замкнутой системы тел (нагреватель, холодильник, рабочее тело) не может уменьшаться: она или остается постоянной (при обратимых процессах) или возрастает (при необратимых процессах).

Формула (1) представляет собой математическую запись II начала термодинамики при конечных изменениях энтропии

Для бесконечно малых изменений энтропии

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

Используя первое начало термодинамики основное уравнение термодинамики для обратимых процессов можно записать в виде:

$$dS = \frac{dU + PdV}{T}$$

Для идеального газа:

$$dU = \frac{m}{M} C_v dT,$$

$$\frac{P}{T} = \frac{m}{M} \frac{R}{V},$$

и тогда

$$dS = \frac{m}{M} C_v \frac{dT}{T} + \frac{m}{M} R \frac{dV}{V}.$$

Интегрируя, получим зависимость энтропии от T и V.

$$S = \frac{m}{M} (C_v \ln T + R \ln V) + S_0$$

С помощью уравнения Менделеева-Клайперона можно получить зависимость энтропии от  $P$  и  $T$

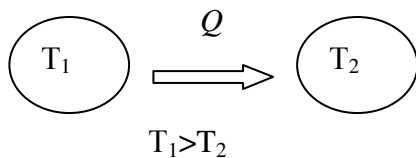
$$S = \frac{m}{M} (C_p \ln T - R \ln P) + S_0'$$

и от  $P$  и  $V$

$$S = \frac{m}{M} (C_v \ln P + C_c \ln V) + S_0''$$

здесь  $S_0, S_0',$  и  $S_0''$  - постоянные интегрирования.

### Микро- и макросостояния термодинамической системы. Статистический вес. Статистический смысл второго начала термодинамики.



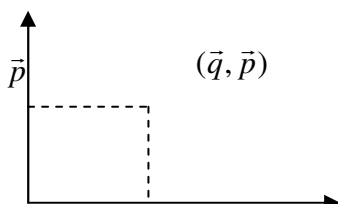
Различные состояния изолированной термодинамической системы при одной и той же внутренней энергии имеют различные вероятности. При этом термодинамическая система переходит в более вероятное состояние. Пусть имеем систему, состоящую из двух тел с различной температурой. Все процессы в такой системе идут в направлении, обеспечивающем выравнивание температур. Состояние системы с одинаковой температурой тел, составляющих эту систему, более вероятное, чем начальное состояние с разной температурой тел. Вероятность передачи тепла от менее нагретого тела к более нагретому телу ничтожно мала. Чтобы характеризовать направление течения процессов, необходимо ввести величину, характеризующую направление течения процессов.

Пусть имеем систему, состоящую из двух тел с различной температурой. Все процессы в такой системе идут в направлении, обеспечивающем выравнивание температур. Состояние системы с одинаковой температурой тел, составляющих эту систему, более вероятное, чем начальное состояние с разной температурой тел. Вероятность передачи тепла от менее нагретого тела к более нагретому телу ничтожно мала. Чтобы характеризовать направление течения процессов, необходимо ввести величину, характеризующую направление течения процессов.

**Микросостояния.** Задать состояние термодинамической системы – это значит задать координаты и импульсы всех частиц, составляющих систему:

$$\vec{q}, \vec{p} = x_1 y_1 z_1, \dots, x_n y_n z_n, p_{x1} p_{y1} p_{z1}, \dots, p_{xn} p_{yn} p_{zn},$$

то есть задать точку в фазовом пространстве.



В силу соотношения неопределенностей Гейзенберга задать точку в фазовом пространстве не представляется возможным, т.к.

$$\bar{q} \quad \Delta x_1 \Delta p_{x1} \geq \frac{\hbar}{2} \quad \Delta y_1 \Delta p_{y1} \geq \frac{\hbar}{2} \quad \Delta z_1 \Delta p_{z1} \geq \frac{\hbar}{2} \dots$$

$$\Delta x_n \Delta p_{xn} \geq \frac{\hbar}{2}, \quad \Delta y_n \Delta p_{yn} \geq \frac{\hbar}{2}, \quad \Delta z_n \Delta p_{zn} \geq \frac{\hbar}{2},$$

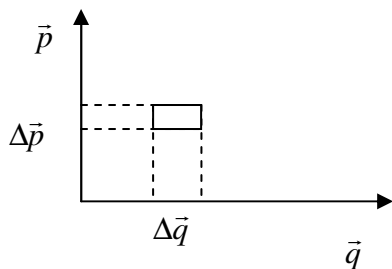
где  $\hbar$  - постоянная Планка.

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,05 \cdot 10^{-34} \frac{\text{Джс}}{\text{Гц}}$$

$$h = 6,62 \cdot 10^{-34} \frac{\text{Джс}}{\text{Гц}}$$

Состояние системы можно задать лишь с точностью до ячейки в фазовом пространстве. Объем этой ячейки

$$\Delta\Gamma = (\Delta x_1 \Delta p_{x1}) \cdot \dots \cdot (\Delta z_n \Delta p_{zn}) \geq \left(\frac{\hbar}{2}\right)^{3n}$$



Указать ячейку, в которую попадает фазовая точка термодинамической системы, значит задать микросостояние системы. Макросостояние системы задается макропараметрами P, V, T, U.

В термодинамически равновесной системе макросостояние этой системы не меняется, а микросостояния изменяются, т. к. молекулы хаотически движутся, а при движении меняются  $\mathbf{q}$  и  $\mathbf{p}$  (частицы переходят из ячейки в ячейку). Одному макросостоянию соответствует набор микросостояний. Статистический вес макросостояния - число микросостояний, которыми осуществляется данное макросостояние ( $\omega$ -термодинамическая вероятность-число распределений молекул по координатам и импульсам, которыми может осуществляться данное макросостояние) – при этом все микросостояния равновероятны с вероятностью  $P_i = \frac{1}{\Delta\Gamma} = \frac{2}{\hbar^{3n}}$ . Следовательно  $P_{\text{макро}} \sim \omega P_{\text{микро}}$ .

Связь энтропии с вероятностью выражается постулатом Больцмана : энтропия пропорциональна логарифму вероятности состояния

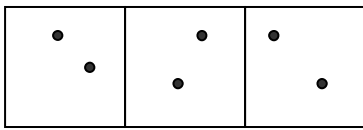
$$S = k \ln w + \text{const}$$

Термодинамическая вероятность (число распределений  $N$  частиц по  $n$  состояниям ) выражается формулой

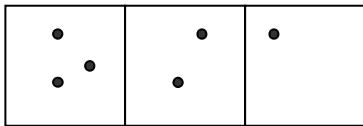
$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_n!}$$

Пример

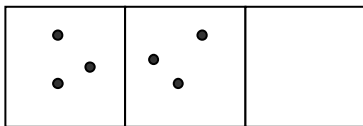
1-е состояние



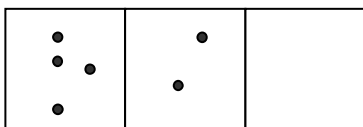
2-е состояние



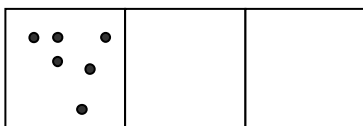
3-е состояние



4-е состояние



5-е состояние



$N_1$  - число частиц в первом состоянии,  $N_2$  - число частиц во втором состоянии, и т. д. Так как молекулы находятся в непрерывном тепловом движении, то в системе можно обнаружить состояния с различным порядком в их расположении.

Вероятность 1-го состояния  $W_1 = \frac{6!}{2!2!2!} = 90$

Вероятность 2-го состояния  $W_2 = \frac{6!}{3!2!1!} = 60$

Вероятность 3-го состояния  $W_3 = \frac{6!}{3!3!0!} = 20$

Вероятность 4-го состояния  $W_4 = \frac{6!}{4!2!0!} = 15$

Вероятность 5-го состояния  $W_5 = \frac{6!}{6!0!0!} = 1$

Первое состояние характеризуется энтропией  $S_1$ ; второе  $S_2$  и т.д.

Сравним энтропию 1-го и 5-го состояний

$$S_1 = k \ln W_1 + \text{const}$$

$$S_5 = k \ln W_5 + \text{const}$$

$$S_1 - S_5 = k \ln \frac{W_1}{W_5} > 0$$

(вероятность состояния тем больше, чем больше беспорядок в системе). Следовательно:  $S_1 > S_5$ .

Любые реальные самопроизвольные процессы в изолированных термодинамических системах идут в таком направлении, при котором термодинамическая вероятность состояния увеличивается, т.е. в направлении от порядка к беспорядку. Поскольку, второй закон термодинамики является статистическим, то в изолированных системах возможны процессы, приводящие к отступлению от него, т.е. возможны флуктуации.

**Флуктуации** – это непрерывно возникающие и исчезающие отступления от равномерного распределения молекул по объему ( флуктуации плотности ), случайные скопления на очень малое время в микроскопическом объеме более быстрых или более медленных молекул (флуктуации энергии, вызывающие флуктуации температуры и т.д.)

**Итог:** В ходе необратимого процесса  $dS > 0$ , т.к. термодинамическая система переходит в более вероятное состояние (в состояние с большим статическим весом). Энтропия изолированной системы в равновесном состоянии максимальна – это Н-теорема Больцмана (второе начало термодинамики).

**Клаузиус – энтропия мира стремится к максимуму.** Следовательно, энтропия, возрастая, достигает максимума, остается постоянной, что соответствует тепловому равновесию, это приводит к невозможности работы любых тепловых машин и к тепловой смерти Вселенной. Это утверждение не верно, т.к. закон возрастания энтропии применим к изолированным системам и понятие энтропии нельзя применять ко Вселенной в целом из-за огромных флуктуаций энергии.

**Реальные газы. Отступление от законов идеального газа.**

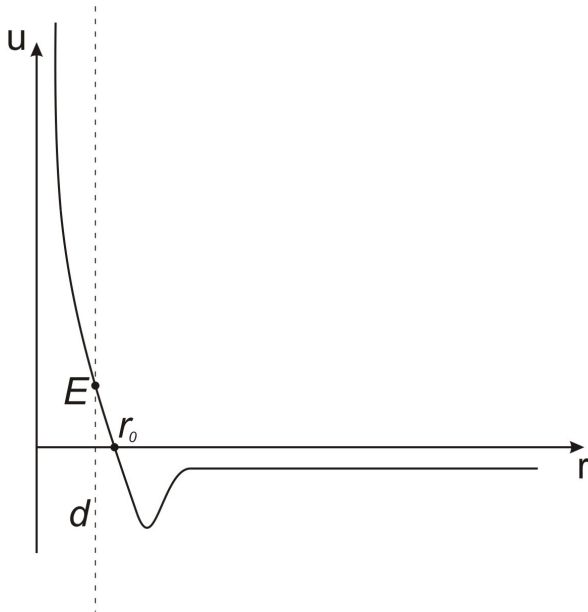
Экспериментальные исследования газов, проведенные в широком интервале давлений, показали, что  $PV \neq const$  при  $T=const$  (для данной массы газа) как это должно быть по уравнению идеальных газов.

Поведение реальных газов хорошо описывается уравнением  $PV = \frac{m}{M}RT$

только при малых давлениях и высоких температурах. С повышением давления и понижением температуры наблюдаются значительные отступления от этого закона. Для реальных газов  $PV$  изменяется с давлением так, как будто при малых давлениях газ сжимается более охотно, чем идеальный, а при больших давлениях он сопротивляется сжатию сильнее, чем идеальный.

При малых плотностях газа в нем действуют дополнительные силы притяжения, а при больших плотностях – силы отталкивания. Наличие межмолекулярных сил и конечные размеры молекул являются основным отличием реальных газов от идеальных газов.

### Межмолекулярные силы



Силы, действующие между молекулами, в основном являются электрическими силами. Будем силы притяжения между молекулами считать отрицательными, а силы отталкивания – положительными. Полная потенциальная энергия системы из двух молекул представляет собой сумму положительной и отрицательной энергии.

При  $r \rightarrow \infty; u \rightarrow 0$

При  $r \rightarrow d; u \rightarrow \infty$

На рис. показана зависимость полной энергии взаимодействия от расстояния между молекулами.

На расстоянии  $r_0$  между центрами молекул силы притяжения и отталкивания равны друг другу. При сближении силы отталкивания нарастают очень быстро. Наибольшее возможное сближение молекул возможно только до расстояния  $d > r_1 + r_2$ , где  $r_1$  и  $r_2$  – радиусы взаимодействующих молекул. При сближении молекул их кинетическая энергия переходит в потенциальную. После сближения на расстояние  $d$  молекулы вновь расходятся под действием сил отталкивания и потенциальная энергия переходит в кинетическую.

Механизм соударения молекул реальных газов не содержит прямого упругого удара, как это предполагалось для молекул идеального газа. Взаимодействие реальных молекул происходит на расстоянии и молекулы не сближаются до соприкосновения.

### **Уравнение состояния реального газа.**

#### **(Уравнения Ван-дер-Ваальса)**

Уравнение состояния реального газа зависит от закона взаимодействия между молекулами. Каждый сорт молекул имеет свое уравнение состояния. Никакого универсального уравнения состояния для газов с межмолекулярным взаимодействием и для жидкостей не существует. Все уравнения в состоянии реального газа являются приближенными.

Наиболее простую и компактную форму имеет уравнение Ван-дер-Ваальса, которое для одного моля газа имеет вид:

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

Здесь  $a$  и  $b$  – постоянные Ван-дер-Ваальса; для каждого газа принимают различные значения, которые сведены в таблицы.

Из-за взаимного притяжения между молекулами газ как бы сжимается большим давлением, чем давление  $P$ . Поправка  $\frac{a}{V_M^2}$  и характеризует эту добавку к внешнему давлению, в СИ

$$[a] = Pa \frac{M^6}{\text{моль}^2}$$

При сближении молекул возникают силы отталкивания, причем молекулы не могут вплотную приблизиться друг к другу, следовательно возникает поправка  $b$

$$[b] = \frac{M^3}{\text{моль}}, \text{ характеризующая часть объема, недоступную для молекул, т.е.}$$

$$b = V_{\text{недоступ}} = 4N_A V_{\text{мол}}, \text{ где } V_{\text{мол}} - \text{объем одной молекулы.}$$

Для любой массы  $m$  газа с молярной массой  $M$  уравнение Ван-дер-Ваальса принимает вид:

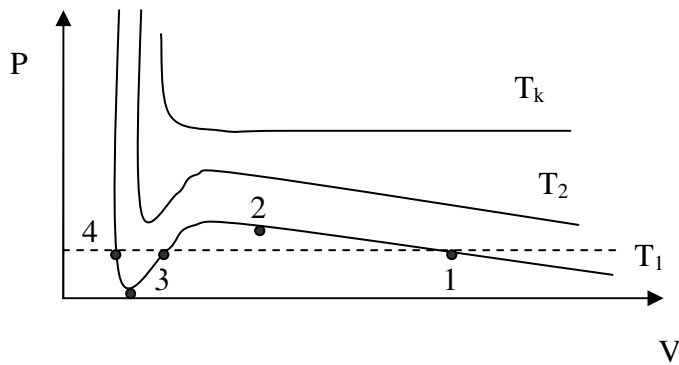
$$\left( P + \frac{m^2}{M^2} \frac{a}{V_M^2} \right) \left( V - \frac{m}{M} b \right) = \frac{m}{M} RT$$

### Изотермы Ван-дер-Ваальса.

Построим зависимость  $P(V)$  согласно уравнению Ван-дер-Ваальса

$$\rho V_M^3 - (RT + \rho b)V_M^2 + aV_M - ab = 0$$

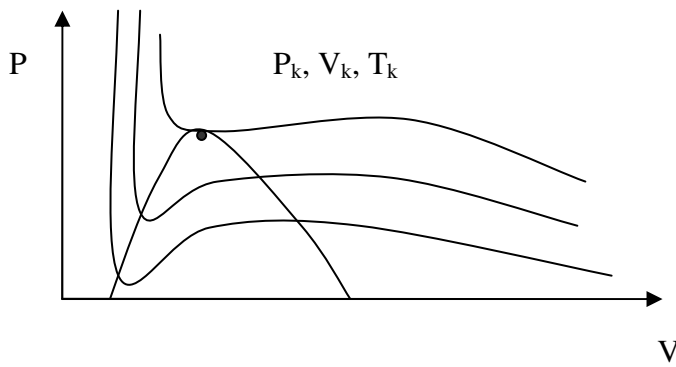
Это уравнение 3-го порядка относительно  $V_M$ , следовательно оно будет иметь либо один корень, либо 3 корня. На рисунке видно, что при температурах  $T_1$  и  $T_2$  одному давлению соответствует либо три, либо одно значение объема, при температуре  $T > T_K$  возможно только одно значение объема, соответствующее одному давлению.



Участок 2-3 нереален (с уменьшением  $P$  уменьшается  $V$ ).

В области 1-4 – вещество неоднородно, делится на две фазы. Фаза – совокупность однородных, одинаковых по

свойствам частей системы. Здесь находятся в равновесии жидкость и газ. Участок 1-2 – пересыщенный пар; 3-4 – перегретая жидкость. Это метастабильные состояния.



Сравним теоретическую изотерму с экспериментальной для углекислого газа. При достижении некоторого объема давление начинает оставаться постоянным и начинается процесс сжижения углекислого газа. Область горбов

относится к переходу из газообразного в жидкое состояние. При некоторой температуре, характерной для каждого вещества, среди изотерм есть такая, которая отделяет изотермы с горбами от гладких. Эта изотерма является критической, а соответствующая ей температура называется критической, при  $T_k$  исчезает разница между жидким и газообразным состоянием. Точка с  $P_k, V_k, T_k$  – называется критической.

1. При температуре выше критической вещество может существовать только в газообразном состоянии. Газ, температура которого выше критической, не может никаким сжатием переведен в жидкое состояние.

2. Упругость насыщенного пара не может иметь значения большего, чем критическое давление данного вещества.

3. Объем вещества в жидком состоянии не может иметь значения большего, чем критический объем данного количества вещества.

В критической точке находятся одновременно в равновесии пар и жидкость.

$$P_k = \frac{8a}{27bR}; \quad T_k = \frac{a}{27b^2}; \quad V_k = 3b$$

### Внутренняя энергия реального газа.

Внутренняя энергия реального газа равна сумме кинетической энергии теплового движения молекул и потенциальной энергии взаимодействия молекул друг с другом.

$U = E_k + E_n$  Здесь кинетическая энергия  $E_k$  определяется также, как и внутренняя энергия идеального газа.

$$E_k = \frac{m}{M} \frac{i}{2} RT = \frac{m}{M} C_V T$$

Тогда:

$$U = \frac{m}{M} C_V T + E_n$$

Бесконечно малое приращение внутренней энергии реального газа:

$$dU = \frac{m}{M} C_V dT + dE_n$$

Элементарная работа  $dA^*$  сил взаимного притяжения молекул, которые вызывают уменьшение объема тела на  $dV$  и вследствие этого повышают внутреннее давление на  $P^*$  равна изменению потенциальной энергии  $dE_n$ , т.к. силы взаимодействия между молекулами консервативные.

$$dA^* = P^* dV = dE_n$$

$P^* = \frac{a}{V^2}$ ; Тогда для одного моля  $dE_n = \frac{a}{V^2} dV$ , а для произвольной массы га-

за:

$$dE_n = \frac{m^2}{M^2} \frac{a dV}{V^2}$$

После интегрирования имеем:

$$E_n = -\frac{m^2}{M^2} \frac{a}{V} + const$$

Т.к.  $E_n \rightarrow 0$  при  $V \rightarrow \infty$ , то  $const = 0$ .

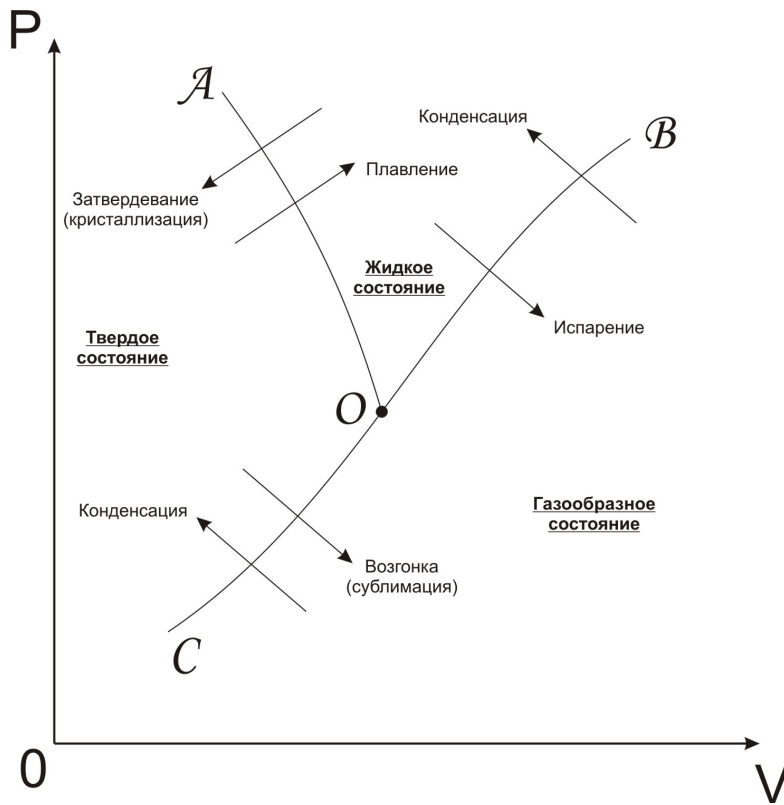
Внутренняя энергия Ван-дер-Ваальсовского газа

$U = \frac{m}{M} C_v T - \frac{m^2}{M^2} \frac{a}{V}$  зависит не только от температуры как у идеального га-

за, но и от его объема.

## Фазовые превращения

В термодинамике фазой называется совокупность однородных, одинаковых по своим свойствам частей системы. Разные фазы одного и того же вещества могут находиться в равновесии, соприкасаясь друг с другом. Совокупность состояний равновесия двух фаз изображения на диаграмме  $P, T$  линией  $P=f(T)$



ОА – кривая плавления

ОВ – кривая испарения

ОС – кривая сублимации

Переход из одной фазы в другую может осуществляться согласно диаграмме фазового состояния. ОА-ОВ-ОС – линии фазовых переходов. Вдоль каждой линии находятся только две фазы. О – тройная точка – в равновесии находятся три фазы. Наклон кривых в фазе перехода оп-

ределяется из уравнения Клайперона-Клаузиуса

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T\Delta V}$$

Здесь  $\lambda$  – удельная теплота фазового перехода,

$\Delta V = V_1 - V_2$  - изменение объема при пересечении линии фазового перехода в направлении повышения температуры.

Т.к.  $V_{\Gamma} > V_{\text{ж}} > V_{\text{тв}}$ , то  $\Delta V > 0$

$\frac{dP}{dT} > 0$  и тогда линия фазового перехода имеет положительный наклон

Если  $V_{ж} < V_{тв}$ , то  $\frac{dP}{dT} < 0$  и линия фазового перехода имеет отрицательный наклон

**Фазовый переход первого рода** – переход, сопровождающийся поглощением или выделением теплоты фазового перехода (плавление и кристаллизация, парообразование и конденсация, сублимация и др.)

**Фазовый переход второго рода** – переход, не сопровождающийся поглощением или выделением теплоты. Здесь происходят скачкообразные свойств вещества. Например: теплоемкости, проводимости, вязкости, магнитных свойств и т.д.

### Краткая характеристика жидкого состояния

1. Молекулы жидкости находятся на близком расстоянии друг от друга и, следовательно, силы взаимодействия и потенциальная энергия существенно больше чем в газе.

2. Для жидкостей характерен ближний порядок, т.е. вблизи каждой молекулы наблюдается порядок в расположении молекул, на дальних расстояниях порядок не сохраняется.

3. Молекулы жидкости движутся около положения равновесия, совершая колебания. Это положение равновесия время от времени меняется, т.е. молекула медленно перемещается внутри жидкости.

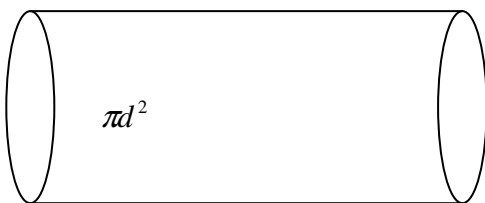
### Число столкновений и средняя длина пробега молекул.

Молекулы газа, находясь в непрерывном тепловом движении, постоянно сталкиваются друг с другом. Под столкновением молекул подразумевается процесс взаимодействия между молекулами, в результате которого молекулы изменяют свою скорость. Минимальное расстояние, на которое сближаются при столкновении центры двух молекул, называется эффективным диаметром молекулы  $d$ . Величина  $\sigma = \pi d^2$  называется эффективным сечением молекулы. Расстояние от одного столкновения до другого называется длиной свободного пробега. В реальных условиях оперируют средней длиной свободного пробега.

$$\langle \lambda \rangle = \frac{\lambda_1 + \lambda_2 + \dots + \lambda_n}{n}$$

Если предположить, что все молекулы неподвижны, а одна движется со скоростью  $v_{cp}$ , то среднее число столкновений за время  $t$  будет равно

$$S = vt$$



$z = nV = n\pi d^2 vt$  - число столкновений движущейся молекулы за время  $t$ . Если снять предположение, что все молекулы неподвижны, то  $v = \sqrt{2}v$  и

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

Средняя длина свободного пробега:

$$\langle \lambda \rangle = \frac{S}{z} = \frac{vt}{\sqrt{2}n\pi d^2 vt} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{n\pi d^2}$$

Из основного уравнения молекулярно-кинетической теории газа  $P = nkT$ ; име-

$$\text{ем } n = \frac{P}{kT}$$

$\langle \lambda \rangle = \frac{kT}{\sqrt{2}n\pi d^2 P}$  - при постоянной температуре с уменьшением давления  $\langle \lambda \rangle$

возрастает (это объясняется уменьшением числа молекул)

Вакуум – это такое состояние газа, при котором  $\langle \lambda \rangle \gg L$ , где  $L$  – расстояние от стенки до стенки сосуда, т.е. молекулы испытывают соударения только со стенками сосуда.

### **Явления переноса**

Любая физическая система, предоставленная самой себе, стремится достигнуть равновесного состояния, в результате чего параметры, характеризующие систему, достигают равновесных значений. Любое тело, взаимодействующее со внешней средой, меняет свое состояние так, чтобы прийти в равновесие с окружающими телами. Переход в равновесное состояние осуществляется постепенно. Процессы, с помощью которых происходит установление состояния равновесия, называются кинетическими.

### **Теплопроводность.**

В состоянии равновесия температура  $T$  во всех точках системы одинакова. При отклонении температуры от равновесного значения в некоторой области системы в системе возникнет движение теплоты в таких направлениях, чтобы выровнять температуру всех частей системы. Связанный с этим движением перенос тепла называется теплопроводностью.

### **Диффузия.**

В состоянии равновесия плотность каждой из компонент во всех точках системы одинакова. При отклонении плотности от равновесного значения в некоторой области в системе возникает движение компонент вещества в таких направлениях, чтобы выровнять плотность каждой из компонент по всему объему системы. Связанный с этим движением перенос вещества называется диффузией.

### Внутреннее трение.

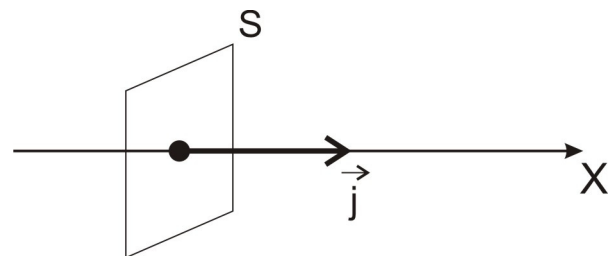
В равновесном состоянии различные части фазы покоятся друг относительно друга. При их относительном движении возникают факторы, стремящиеся уменьшить относительную скорость, т.е. возникают силы торможения или вязкость. Механизм торможения этих сил в газах и жидкостях сводится к обмену импульсом упорядоченного движения между слоями, движущимися с различными скоростями, т.е. к переносу импульса упорядоченного движения.

Основные законы явлений диффузии, теплопроводности и внутреннего трения очень похожи. Для упрощения рассмотрим процессы переноса вдоль оси  $X$ .

### Уравнения переноса.

#### Диффузия.

Назовем диффузионным потоком  $j$  количество газа, переходящее в единицу времени через перпендикулярную оси  $X$  поверхность единичной площадки  $S$ . Будем считать эту величину положительной, если поток направлен по оси  $X$  в положительном направлении и отрицательной при противоположном направлении.



Величина  $\frac{dc}{dx}$ , где  $c$  – концентрация, характеризует изменение концентрации молекул газа в направлении оси  $OX$ . Если концентрация возрастает слева на-

право, то поток направлен влево и наоборот. Если  $\frac{dc}{dx} = 0$ , то  $c = \text{const}$  – система находится в равновесии.

Рассмотрим два близких объема вещества с концентрациями  $c$  и  $c+dc$ .

Если эти два объема на расстоянии  $dx$ , то отношение  $\frac{dc}{dx}$  – будет характеризовать быстроту изменения концентрации  $c$  с изменением расстояния и называется градиентом концентрации.

При выравнивании концентрации не значит, что все молекулы газа движутся в одну сторону. Диффузионное движение в значительной степени сохраняет черты беспорядка. Молекулы движутся беспорядочно во все стороны, в т.ч. и в сторону с большей концентрацией, но вероятность движения в сторону с меньшей концентрацией больше.

Если мысленно поставить площадку поперек потока, то со стороны с большей концентрации перейдет больше частиц с общей массой  $M_2$  на сторону с меньшей концентрацией, чем число частиц с общей массой  $M_1$ , перешедших со стороны с меньшей концентрацией на сторону с большей концентрацией.

Основной закон диффузии утверждает, что поток вещества  $dM = M_2 - M_1$ , т.е. масса газа, проходящая в единицу времени через единицу площади, должна быть пропорциональна градиенту концентрации:

$$dM = -D \frac{dc}{dx}$$

$D$  – коэффициент диффузии.

За время  $dt$  через площадь  $S$  при диффузии перемещается масса газа  $dM$ , которую можно найти из уравнения, выражающего I закон Фика:

$$dM = -D \frac{dc}{dx} dS dt$$

## Теплопроводность

Аналогичные рассуждения можно привести и для процесса выравнивания температур.

$\frac{dT}{dx}$  - характеризует изменение температуры в направлении оси X.

Тогда теплота, переносимая в единицу времени, через единичную площадь, определяется выражением:

$$dQ = -x \frac{dT}{dx}$$

Перенос теплоты  $dQ$  через площадку  $dS$  за время  $dt$  определяется законом Фурье:

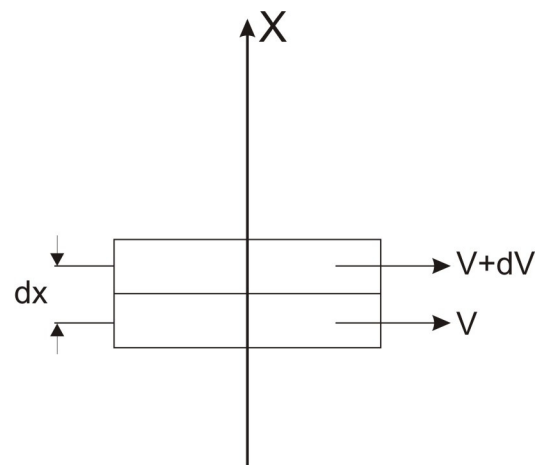
$$dQ = -x \frac{dT}{dx} dS dt$$

### Внутреннее трение

Внутреннее трение возникает между соседними слоями газа или жидкости относительно движения. Это явление переноса заключается в выравнивании скоростей движущихся слоев. Если газ или жидкость движется в каком-нибудь направлении так, что разные слои перемещаются с различными скоростями, то такое движение является неустойчивым. По прошествии времени скорости движения слоев должны выравниваться: медленные слои будут ускоряться, а быстрые – замедляться. Это явление называется внутренним трением или вязкостью.

Выделим два тонких слоя, движущихся со скоростями  $\bar{v}$  и  $v + dv$ . Пусть  $dx$  – расстояние между слоями.

$\frac{dv}{dx}$  - grad скорости – величина, характеризующая изменение скорости в направлении, перпендикулярном этой скорости.



Молекулы газа в слоях кроме упорядоченного движения совершают и беспорядочное тепловое движение, переходят из одного слоя в другой и обратно. Каждая молекула, имеющая массу  $m_0$ , при переходе из одного слоя в другой, изменяет свой импульс на  $m_0 dv$ . Умножим  $m_0 dv$  на число молекул, ежесекундно переходящих из одного слоя в другой, получим суммарное изменение импульса каждого слоя, или импульс, перенесенный из одного слоя в другой через площадку  $S$  за время  $dt$ .

$$dp = -\eta \frac{dv}{dx} S dt$$

По закону Ньютона:

$$F = \left| \frac{dp}{dt} \right| = -\eta \frac{dv}{dx} S \text{ - Ньютоновский закон внутреннего трения.}$$

Сила внутреннего трения направлена по касательной к поверхности движущегося слоя.

### **Физический смысл коэффициентов переноса.**

$D$  – количество вещества, переносимое в единицу времени через единичную площадь в направлении нормали при единичном градиенте концентрации.

$\chi$  – количество теплоты, переносимое в единицу времени через единичную площадь в направлении нормали при единичном градиенте температуры.

$\eta$  - численно равен силе внутреннего трения, действующей на единицу поверхности, разделяющей слои с разной скоростью при единичном градиенте скорости.

Размерности градиентов в СИ:

$$[D] = \frac{м^2}{с}, \quad [\chi] = \frac{Дж}{м \cdot с \cdot К}, \quad [\eta] = Па \cdot с.$$

Коэффициенты переноса определяются формулами:

$$D = \frac{1}{3} \nu \lambda, \quad \langle \lambda \rangle \quad \langle v \rangle$$

$$\eta = \frac{1}{3} \rho v \lambda, \quad \langle \lambda \rangle \quad \langle v \rangle$$

$$x = \frac{1}{3} \rho v C_v \lambda, \quad \langle \lambda \rangle \quad \langle v \rangle,$$

где  $\langle v \rangle$  - средняя скорость;  $\langle \lambda \rangle$  - средняя длина свободного пробега молекул,  $\rho$  - плотность,  $C_v$  - молярная теплоемкость при постоянном объеме.

Т.к.  $\langle \lambda \rangle \sim \frac{1}{\rho}$ , то  $\eta$  и  $x$  не зависят от плотности.

При больших плотностях перенос энергии осуществляется малыми порциями и на малые расстояния. При малых плотностях – большими порциями и на большие расстояния.

Учитывая зависимость средней длины свободного пробега от давления и температуры

$$\langle \lambda \rangle = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi d^2 P},$$

получим

$$D \sim \frac{1}{P} \text{ (при } T = \text{const)}$$

$$\eta \sim x \sim T^{\frac{1}{2}}$$

Очевидно, что  $\eta = D\rho$ ;  $x = \eta C_v = D\rho C_v$ .

## Кристаллы

Твердые тела могут быть аморфными или кристаллическими. Аморфные тела не имеют определенной температуры плавления, при нагревании они постепенно размягчаются. Кристаллические тела имеют определенную температуру плавления. Свойства аморфных тел одинаковы по всем направлениям: аморфные тела изотропны. Физические (оптические, механические, электрические, магнитные и т.д.) свойства кристаллов неодинаковы по различным на-

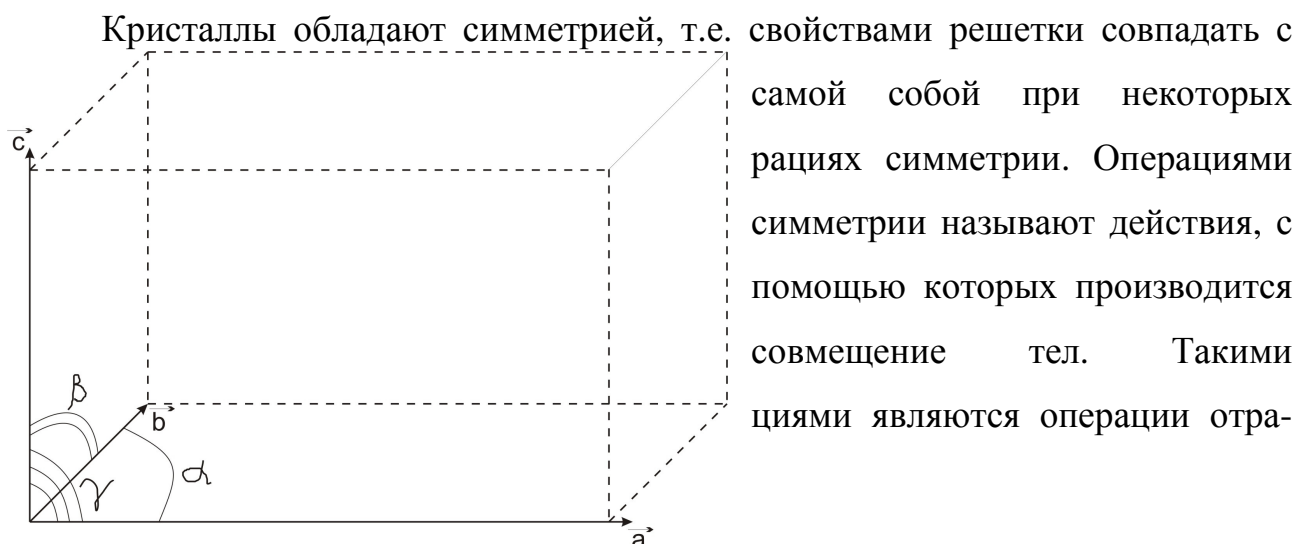
правлениям: кристаллы анизотропны. Анизотропия у кристаллических тел может не проявляться в том случае, если тело имеет поликристаллическую структуру, т.е. состоит из множества хаотически ориентированных мелких кристалликов.

Кристалл каждого вещества характеризуется некоторыми свойственными ему признаками. Такими признаками являются углы между гранями и, как следствие этого, характерная форма каждого кристалла, при этом форма каждого кристалла всегда стремится к восстановлению. Причиной этому является условие устойчивости равновесия термодинамической системы: условие минимума потенциальной энергии. Для кристаллов это условие выражено в принципе, который сформулировали Гиббс, Кюри и Вульф: **поверхностная энергия кристалла должна быть минимальна**. Характерные для данного кристалла условия минимума поверхностной энергии соответствуют его структуре: углам между гранями и т.д. В кристаллах атомы и ионы вещества размещаются в углах пространственной решетки, которая называется кристаллической. Пространственная решетка создается перемещением (трансляцией) элементарной кристаллической ячейки. Элементарной кристаллической ячейкой является параллелепипед, построенный на векторах  $a$ ,  $b$  и  $c$ .

$a$ ,  $b$ ,  $c$  – периоды идентичности кристалла.

Параметры элементарной решетки –  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ .

Места расположения атомов в элементарной кристаллической решетке называется узлами пространственной решетки.



жения, повороты, инверсии и трансляции. Операции симметрии выполняются с помощью элементов симметрии. К простейшим элементам симметрии относятся следующие.

1. **Ось симметрии** – это ось, при вращении тела вокруг которой одинаковые положения его повторяются через определенные углы.

2. **Плоскость симметрии** – это плоскость, делящая тело на две половины, являющиеся зеркальным отображением друг друга.

3. **Центр симметрии** – это точка, расположенная на плоскости так, что проведенная через нее в этой плоскости прямая пересекает края фигуры на равных расстояниях от центра симметрии.

#### 4. Вектор переноса.

Существуют еще ряд более сложных элементов симметрии: зеркально поворотная ось, инверсированная ось, плоскость сложения и винтовая ось.

Кристаллическая решетка обладает, как правило, несколькими видами симметрии. Однако не всякое сочетание элементов симметрии оказывается возможным. Возможны только 230 комбинаций элементов симметрии, которые называются пространственными группами или Федоровскими группами. По признакам симметрии они делятся на 32 класса. По форме элементарной ячейки все кристаллы делятся на семь кристаллографических систем или сингоний, каждая из которых включает несколько классов симметрий.

1. Триклинная система ( $a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma$ )
2. Моноклинная система ( $a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$ )
3. Ромбическая система ( $a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$ )
4. Тетрагональная система ( $a = b \neq c; \alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$ )
5. Ромбоэдрическая (тригональная) система ( $a = b = c; \alpha = \gamma = \beta \neq 90^\circ$ )
6. Гексогональная система ( $a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ; \gamma \neq 90^\circ$ )
7. Кубическая система ( $a = b = c; \alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$ )

Эти семь типов решеток являются простыми. Сложных решеток тоже может быть семь. Следовательно, существует 14 типов решеток (решеток Бравэ).

1. Триклинная
2. Моноклидная
3. Моноклидная гранецентрированная
4. Ромбическая
5. Ромбическая базоцентрированная
6. Ромбическая гранецентрированная
7. Ромбическая объемноцентрированная
8. Тетрагональная
9. Тетрагональная объемноцентрированная
10. Гексагональная
11. Ромбоэдрическая
12. Кубическая
13. Кубическая гранецентрированная
14. Кубическая объемноцентрированная

В зависимости от природы частиц, находящихся в узлах кристаллической решетки от характера сил взаимодействия между ними различают четыре типа кристаллов.

1. **Ионные кристаллы** – в узлах кристаллической решетки находятся ионы разных знаков. Связь между ионами называется гетерополярной или ионной (NaCl; KCl; и т.д.)

2. **Атомные кристаллы** – в узлах кристаллической решетки находятся нейтральные атомы. Связь, объединяющая в кристалле нейтральные атомы, называется гомеополярной ковалентной связью.

3. **Металлические кристаллы** – во всех узлах кристаллической решетки находятся положительные ионы металла. Связь, объединяющая эти ионы, называется гомеополярной металлической.

4. **Молекулярные кристаллы** – в узлах кристаллической решетки находятся определенным образом ориентированные молекулы. Связь между ними называется молекулярной.