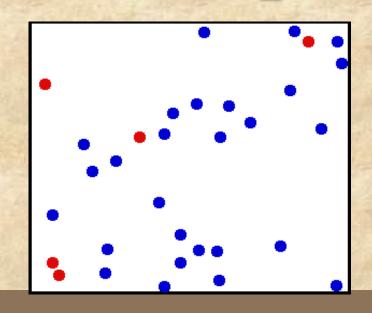
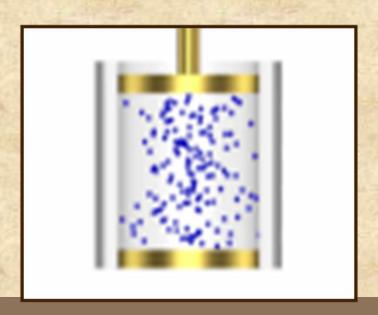
Термодинамика и статистическая физика





Лекция № 1

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

СТАТИСТИЧЕСКИЙ И ТЕРМО-ДИНАМИЧЕСКИЙ МЕТОДЫ

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

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

Макроскопические Микроскопические параметры параметры Масса системы Масса частицы Объем системы Объем частиц Температура системы Концентрация частиц Количество вещества Количество частиц в системе Давление системы на Скорость частиц внешние тела Внутренняя энергия Энергия частицы системы

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СИСТЕМА. ПАРАМЕТРЫ СОСТОЯНИЯ

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

Термодинамическая система может находиться в различных состояниях, различающихся температурой, давлением, объемом, плотностью... Подобные величины, характери-

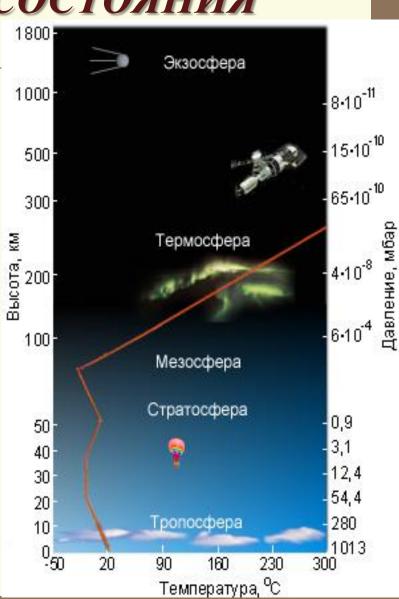
зующие состояние системы, называются параметрами состояниями. Термодинамические системы, которые не обмениваются с внешней средой ни энергией, ни веществом называются замкнутыми (изолированными).



РАВНОВЕСНЫЕ И НЕРАВНОВЕСНЫЕ СОСТОЯНИЯ

Параметры состояния не всегда имеют определенные значения (одинаковые во всех точках системы). Состояние, в котором хотя бы один из параметров не имеет определенного значения, называется неравновесным.

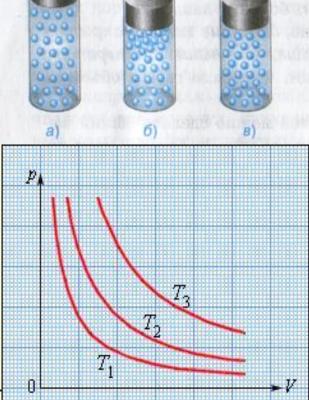
Состояние термодинамической системы будет равновесным, если все параметры состояния имеют определенные значения, не изменяющиеся с течением времени.



РАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ

гермодинамическим процессом называется переход системы из одного состояния в другое. Такой переход всегда связан с нару-

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



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

Параметры состояния при термодинамическом равновесии можно считать постоянными.

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

Данное утверждение часто называю <u>нулевым</u> началом термодинамики.

ТЕМПЕРАТУРА

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

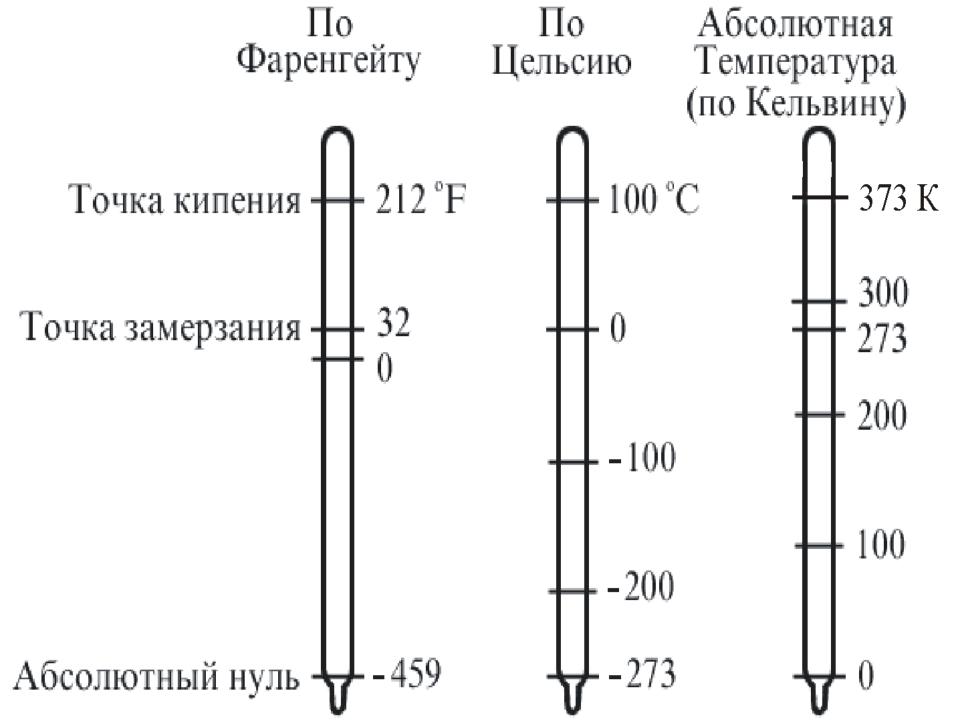
Температура — физическая величина, характеризующая степень нагретости тел и определяет направление передачи тепла.

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

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

1 K – одна из основных единиц системы СИ Кроме того, используются и другие шкалы:

- *шкала Фаренгейта* (немецкий физик 1724 г.) точка таянья льда 32°F, точка кипения воды 212°F.
- шкала Цельсия (шведский физик 1742г.) точка таянья льда 0° С, точка кипения воды 100° С. 0° С = 273,15 К.
- На рисунке приведено сравнение разных температурных шкал.



Температурные шкалы

-	cancparypanic	AAR ENGLOSE DE
Шкала Кельвина	Шкала Цельсия	Шкала Фаренгейта
373 K	100 °C	212 °F
273 K	37,7 °C 0 °C -17,7 °C	100 °F 32 °F 0 °F
	- 51 °C	- 60 °F
0 K	-273,15 °C	-459,4°F

0° - абсолютный нуль (-273,15°C) величина градуса совпадает со шкалой Цельсия 0° - температура таяния льда

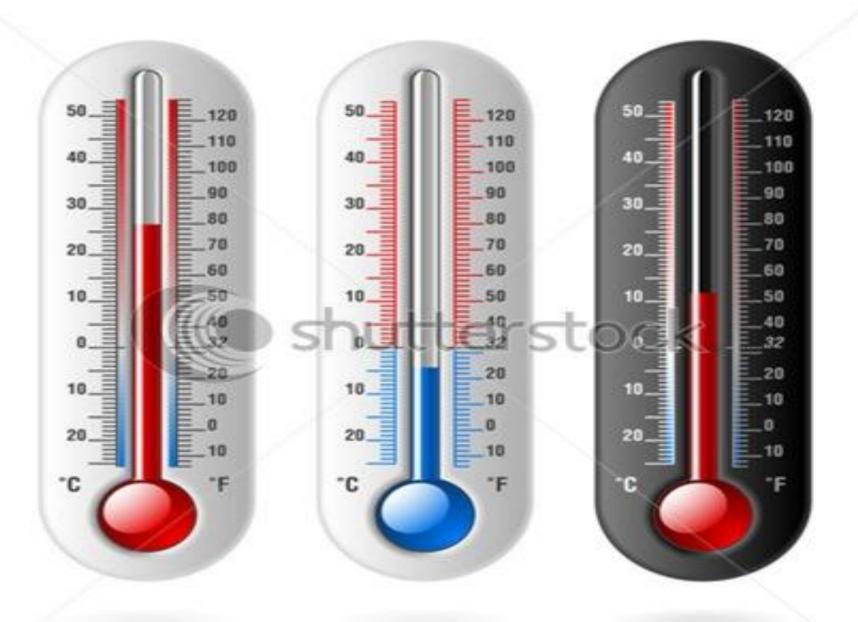
100° - температура кипения воды 0 °F - температура, при которой находятся в равновесии смеси снега и нашатыря (-17,7 °C)

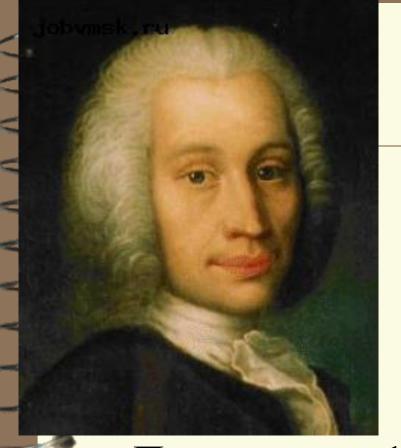
100 °F - нормальная температура человеческого тела (37,7 °C)

Формулы перехода

$$T(K) = t(^{\circ}C) + 273$$

$$t(^{\circ}C) = \frac{5}{9}(-t(^{\circ}F) - 32)$$

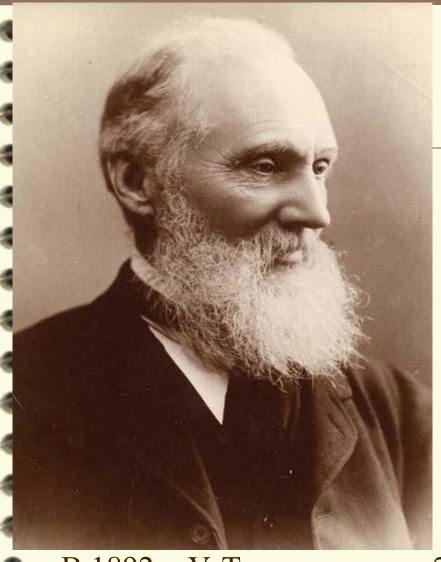




Цельсий Андерс (1701 – 1744) – шведский астроном и физик.

Работы относятся к астрономии, геофизике, математике, физике.

Предложил в 1742 г. стоградусную шкалу термометра, в которой за ноль градусов принял температуру таяния льда, а за 100 градусов — температуру кипения воды.

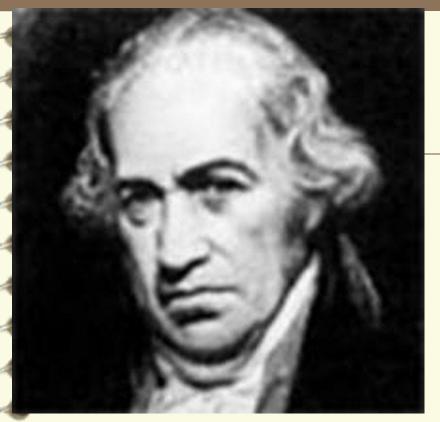


Сэр Уильям Томсон (лорд **Кельвин**) 26 июня 1824 г. — 17 декабря 1907 г.

В круг научных интересов Томсона входили термодинамика, пидродинамика, электромагнетизм, теория упругости, теплота, математика, техника.

В 1851 г. У. Томсон сформулировал (независимо от Р. Клаузиуса) 2-е начало термодинамики.

В 1892 г. У. Томсону за его большие научные заслуги был присвоен титул барона Кельвина (по имени речки Кельвин, протекающей вблизи его университета в г. Глазго).



ФАРЕНГЕЙТ, ДАНИЭЛЬ ГАБРИЭЛЬ (Fahrenheit, Daniel Gabriel) (1686–1736)- немецкий физик.

Почти всю жизнь прожил в Голландии, где занимался изготовлением точных метеорологических приборов.

Он был высококлассным стеклодувом, изготовлял

первые точно проверенные термометры, ареометры и термобарометры. Весовой ареометр Фаренгейта знали во многих странах Европы. В 1724 году Фаренгейт, приняв за основу температуры плавления льда +32° и кипения воды +212°, предложил температурную шкалу, названную впоследствии его именем.

Абсолютная температура Т не может быть отрицательной величиной.

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

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

Модель идеального газа

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

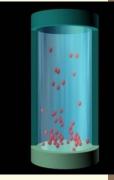
- 1. Молекулы (или атомы) газа не имеют собственного объема, то есть рассматриваются как материальные точки.
- 2. Силы взаимодействия между атомами и молекулами идеального газа пренебрежимо малы. Поэтому потенциальной энергией взаимодействия можно пренебречь. Отсюда, внутренняя энергия идеального газа сумма кинетических энергий хаотического движения всех молекул. Взаимодействие же молекул сводится к упругим столкновениям.
- Справедливо для газов в разреженном состоянии.
- Отсюда идеальный газ: система
- невзаимодействующих материальных точек.

Давление. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории

Рассмотрим подробнее, что представляет собой один из основных параметров состояния — давление \boldsymbol{P} .

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

Именно давление чаще всего _{угѕ_19_1} является единственным сигналом присутствия газа.



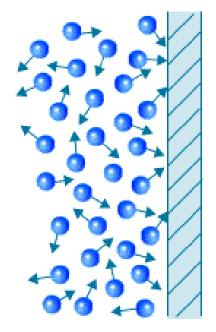


Находящиеся под давлением газ или жидкость действуют с некоторой силой на любую поверхность, ограничивающую их объем. В этом случае сила действует по нормали к ограничивающей объем

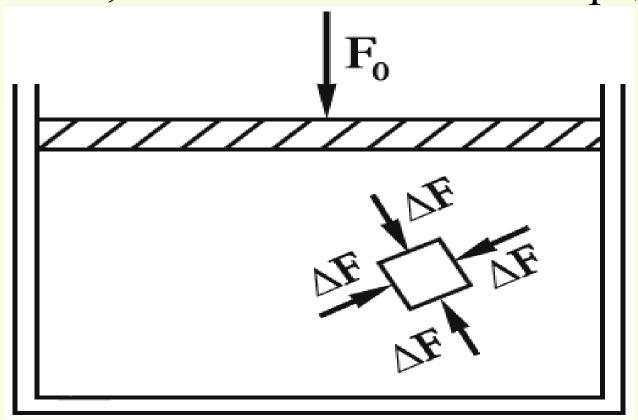
поверхности. Давление на поверхность равно:

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

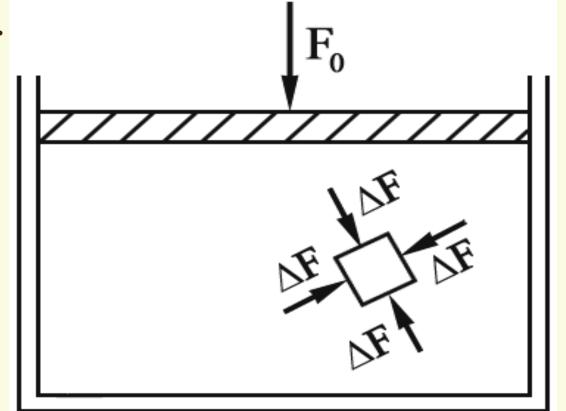
где ΔF —сила, действующая на площадь ΔS .



Как возникает давление газа на стенки сосуда? Давление внутри газа или жидкости можно измерить, помещая туда небольшой куб с тонкими стенками, наполненный той же средой.



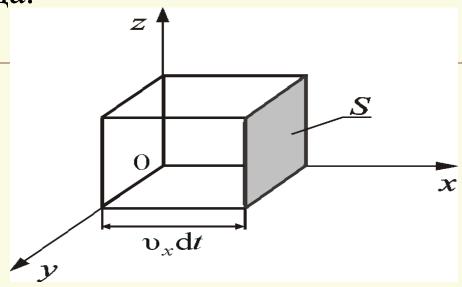
Поскольку среда покоится, на каждую грань куба со стороны среды действует одна и та же сила ΔF . В окрестности куба давление равно $\Delta F/\Delta S$, где ΔS — площадь грани куба.



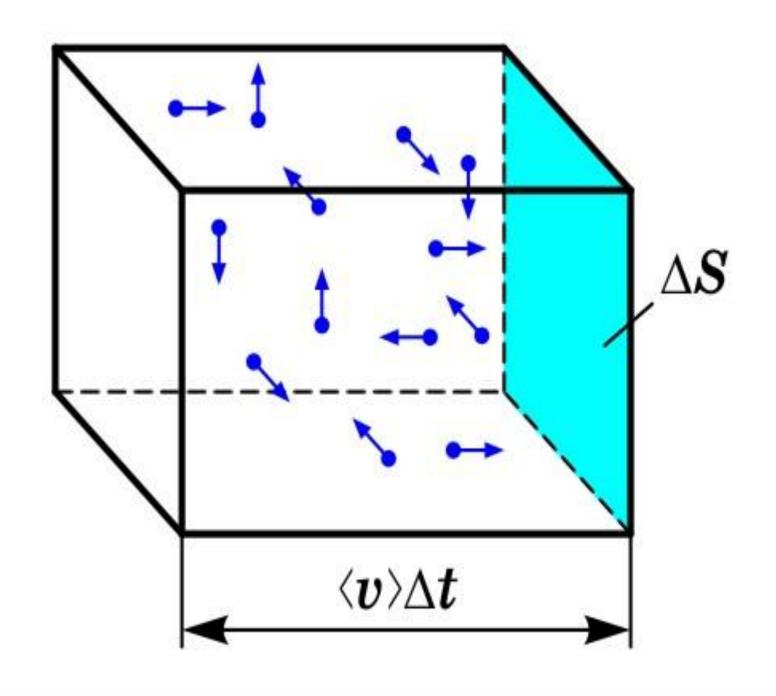
Внутреннее давление является одним и тем же во всех направлениях, и, во всем объеме независимо от формы сосуда.

Этот результат называется законом Паскаля: если к некоторой части поверхности, ограничивающей газ или жидкость, приложено давле-

жиокость, приложено оавление P_0 , то оно одинаково передается любой части этой поверхности. Вычислим давление, оказываемое газом на одну из стенок сосуда.



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



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

$$V = S \upsilon_x dt$$
.

Общий импульс, который получит стенка *S*:

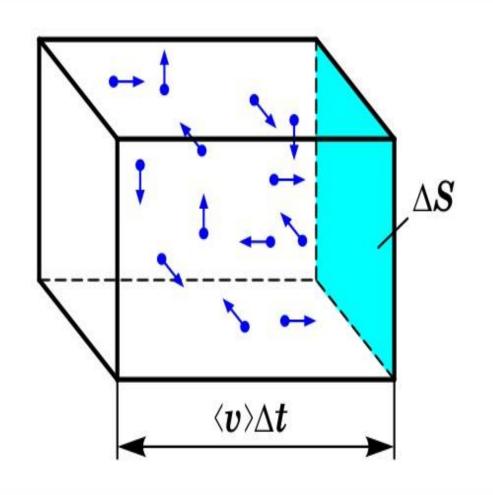
$$Fdt = \frac{1}{2}n(2m_0\upsilon_x)\upsilon_x Sdt = m_0n\upsilon_x^2 Sdt.$$

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

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

Наивно полагать, что все молекулы подлетают к стенке S с одной и той же скоростью \mathcal{V}_x . На самом деле молекулы имеют разные скорости, направленные в разные стороны, то есть скорости газовых молекул— случайная величина.

Более точно *случайную величину* характеризует *среднеквадра- тичная величина.*



Под скоростью v_x^2 понимаем среднеквадратичную скорость $< v_x^2 > 0$

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

$$<\upsilon^{2}>=<\upsilon_{x}^{2}>+<\upsilon_{y}^{2}>+<\upsilon_{z}^{2}>.$$

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

$$|em: < \upsilon_x^2 > = < \upsilon_y^2 > = < \upsilon_z^2 > = \frac{1}{3} < \upsilon^2 >$$

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

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

ИЛИ

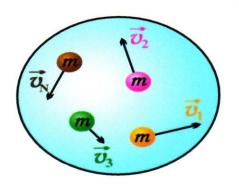
$$P = \frac{2}{3}n < E_k >$$

где $< E_k > -$ средняя кинетич. энергия одной молекулы. Это основное уравнение

молекулярно-кинетической теории газов.

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

Основное уравнение молекулярно-кинетической теории

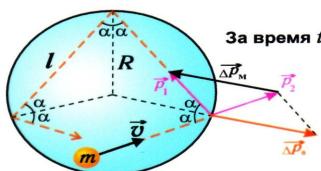


$$S=4\pi R^2$$
- площадь поверхности сосуда $V=rac{4}{3}\,\pi R^3$ - объем сосуда

 ${m N}$ - число молекул в сосуде

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

При упругом взаимодействии со стенкой молекула передает импульс:



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

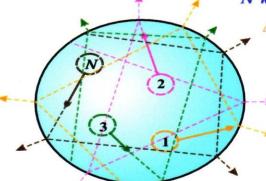
За время t молекула k раз сталкивается со стенкой:

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

и передает импульс

$$\Delta \boldsymbol{\rho}_{1} = \Delta \boldsymbol{\rho}_{0} k = \frac{\boldsymbol{m} \boldsymbol{v}^{2}}{R} t$$





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

и действуют на стенку с силой: $F = \frac{\Delta P}{t} = \frac{mN}{R} < v^2 >$

 $< v^2 >$ - среднее значение квадрата скорости

Давление газа
$$p = \frac{F}{S} = \frac{m < v^2 > \frac{N}{4 \pi R^3}$$

$$p = \frac{1}{3} m n < v^2 >$$

Единицы измерения давления.

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

размерность давления $\left| \frac{H}{M^2} \right|$.

$$1 \text{ H/m}^2 = 1 \text{ \Pi a};$$

1 атм.=760 мм рт.ст.= 1,013·10⁵ Па
$$\approx$$

$$\approx 10^5 \, \Pi a$$

1 мм рт.ст. = 1 тор =
$$1/760$$
 атм. = $133,3$

Па

1 бар =
$$10^5$$
 Па; 1 атм. = 0.98 бар.

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

$$T = \frac{2}{3k} \frac{m_0 < v^2 >}{2}$$

где k — постоянная Больцмана $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \, \text{Дж} \cdot \text{K}^{-1}$.

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

$$\langle E_K \rangle = \frac{m_0 < \upsilon^2 >}{2} = \frac{3}{2}kT$$

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

$$R = kN_A$$
, $N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹

где **R** – универсальная газовая постоянная:

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

Тогда для N_A частиц идеального газа:

$$\frac{m_0 < v^2 >}{2} N_A = \frac{3}{2} k N_A T,$$

следовательно,

$$\frac{m_0 < v^2 >}{2} N_A = \frac{3}{2} RT$$

– это формула кинетической энергии для молярной массы газа.

Основное уравнение молекулярно-кинетической теории можно записать по другом Т.к. $P = 2/3n < E_k >, < E_k >= 3/2kT$ Отсюда:

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

В таком виде основное уравнение молекулярно-кинетической теории употребляется чаще.

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

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

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

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

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

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

Основные законы идеального газа

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

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

1.Изохорический процесс. V = const.
Изохорическим процессом называется
процесс, протекающий при постоянном
объёме V.

Поведение газа при этом изохорическом процессе подчиняется закону Шарля:

P/T = const:

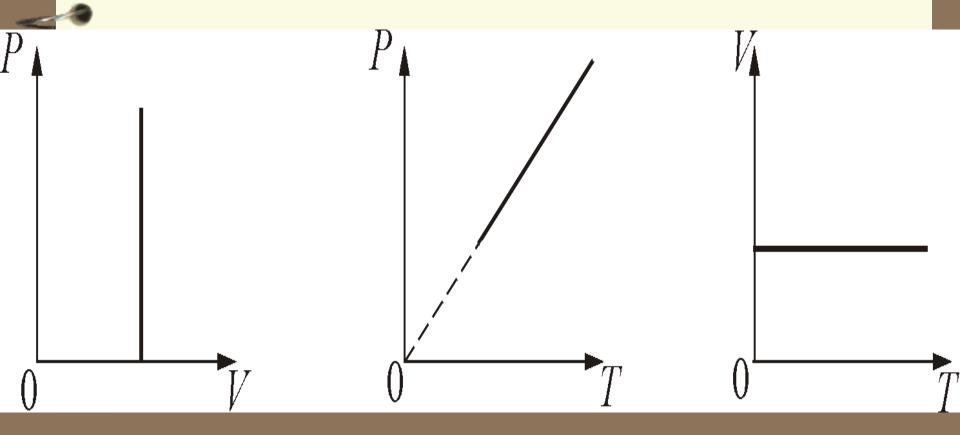
«При постоянном объёме и неизменных значениях массы газа и его молярной массы, отношение давления газа к его абсолютной температуре остаётся постоянным».

ШАРЛЬ (Charles) Жак Александр Сезар (1746-1823)французский физик.

Ученый, изобретатель и воздухоплаватель, член Парижской АН. В 1787 году он установил закон изменения давления данной массы идеального газа с изменением температуры при постоянном объеме (закон Шарля), изобрёл ряд приборов. Вслед за братьями

МОНГОЛЬФЬЕ Шарль построил воздушный шар с оболочкой из прорезиненной ткани, который первым наполнил водородом. По имени изобретателя его назвали ШАРЛЬЕРОМ, а ученый совершил на нем несколько рекордных подъемов.

График изохорического процесса на PT диаграмме называется изохорой. Полезно знать график изохорического процесса на PV и VT диаграммах.



2. Изобарический процесс. P = const.

Изобарическим процессом называется процесс, протекающий при постоянном давлении Р.

Поведение газа при изобарическом процессе подчиняется закону Гей-Люссака:

V/T = const

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

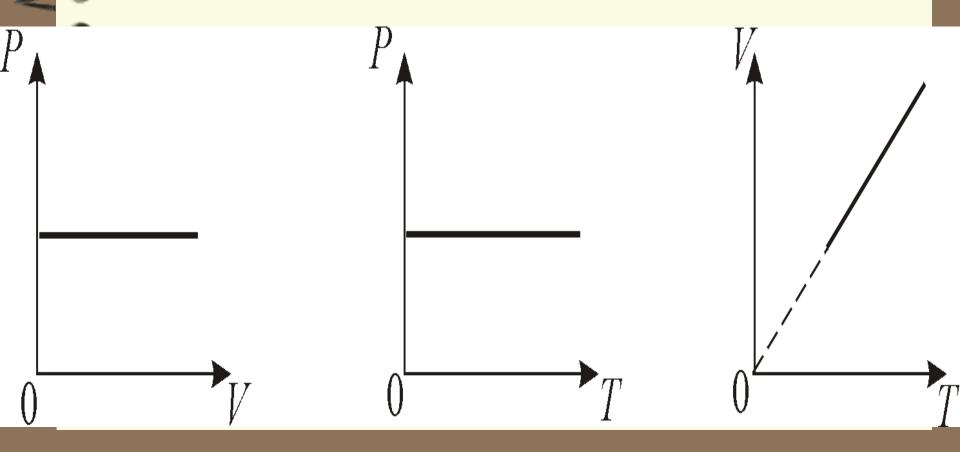
Жозеф Луи Гей-Люссак (1778 - 1850)



Французский химик и физик, член АН в Париже (1806).

В 1802 Гей-Люссак открыл один из газовых законов — закон теплового расширения газов, позже названный его именем. В 1804 совершил два полета на воздушном шаре (поднявшись на высоту 4 и 7 км), во время которых выполнил ряд научных исследований, в частности измерил температуру и влажность воздуха.

График изобарического процесса на VT диаграмме называется изобарой. Полезно знать графики изобарического процесса на PV и PT диаграммах.



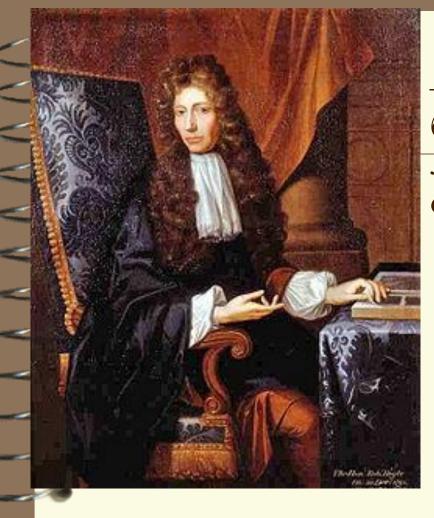
3. Изотермический процесс. T = const.

Изотермическим процессом называется процесс, протекающий при постоянной температуре Т.

Поведение идеального газа при изотермическом процессе подчиняется закону Foйля-Mapuomma: PV = const

«При постоянной температуре и неизменных значениях массы газа и его мо-лярной массы, произведение объёма газа на его давление остаётся постоянным».

График изотермического процесса на PV – диаграмме называется изотермой.



Роберт **Бойль** (1627 — 1691) — английский физик, химик и богослов, один из учредителей Лондонского королевского общества.

Был одним из первых ученых, которые систематически проводили исследования в области получения холода. Началом разработки холодильных машин можно, очевидно, считать открытие англичанином Робертом Бойлем и немецким физиком Отто фон Герике в конце XVII в. факта, что вода в вакууме испаряется при низких температурах.

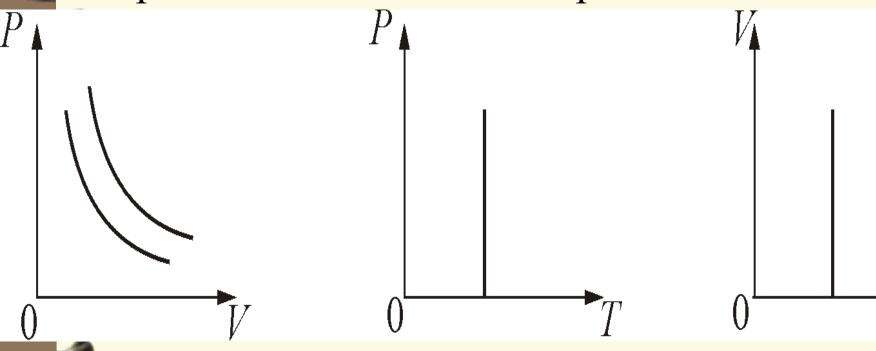


МАРИОТТ Эдм (1620 - 1684) французский физик. Работы относятся к механике, теплоте, оптике. В 1676 установил закон изменения объема данной массы газа от давления при постоянной температуре (закон Бойля-Мариотта). Предсказал разнообразные применения этого закона, в частности расчет высоты местности по данным барометра.

Экспериментально подтвердил формулу Торричелли относительно скорости истечения жидкости, исследовал высоту подъема фонтанов, составил таблицы зависимости высоты подъема от диаметра отверстия. Изучал столкновение упругих тел, колебания маятника.



Полезно знать графики изотермического процесса на VT и PT диаграммах.



Уравнение изотермы

$$P_1V_1 = P_2V_2$$
.

4. *Адиабатический процесс* (изоэнтропийный).

Процесс, происходящий без теплообмена с окружающей средой.

5. Политропический процесс.

Процесс, при котором теплоёмкость газа остаётся постоянной.

Политропический процесс — общий случай всех перечисленных выше процессов.

6. Закон Авогадро.

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

В одном моле различных веществ содержится

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

молекул (число Авогадро).

Авогадро Амедео (1776 – 1856) – итальянский физик и химик. Основные физические работы посвящены молекулярной физике. Уже первыми своими исследованиями в этой области заложил основы молекулярной теории, выдвинув молекулярную гипотезу. Открыл важный для химии и физики закон, по которому в равных объемах различных газов при одинаковых условиях содержится одинаковое количество молекул (закон Авогадро). Исходя из этого закона, разработал метод определения молекулярного и атомного весов.

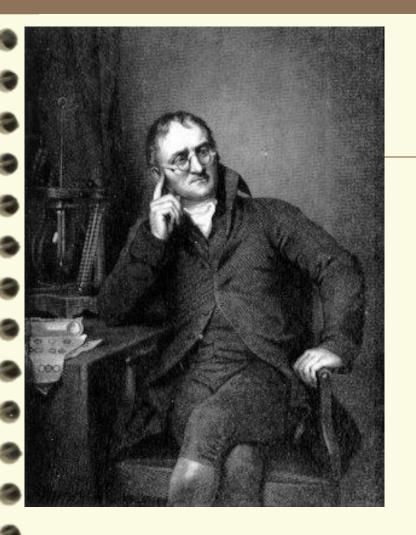


7. Закон Дальтона.

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

$$P_{\rm cm} = P_1 + P_2 + ... + P_n$$

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



Джон **Дальтон** 1766-1844

английский физик.

Изучение состава и свойств воздуха привело его к открытию газовых законов:

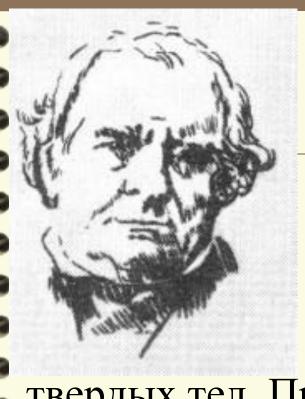
- названный его именем, закон независимости парциальных давлений компонентов смеси (1801);
- за несколько месяцев до Гей-Люссака, он установил закон теплового расширения газов (1802);
- закон растворимости газов в жидкостях (1803).

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

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

$$rac{P_1V_1}{T_1} = rac{P_2V_2}{T_2}$$
 или $rac{PV}{T} = \mathrm{const.}$

Это объединённый газовый закон Клапейрона.



Клапейрон Бенуа Поль

Эмиль (1799 – 1864) –

французский

физик и инженер.

Физические исследования посвящены теплоте,

пластичности и равновесию

твердых тел. Придал математическую форму

идеям Н. Карно, первым оценил большое

научное значение его труда. Вывел

уравнения состояния идеального газа.

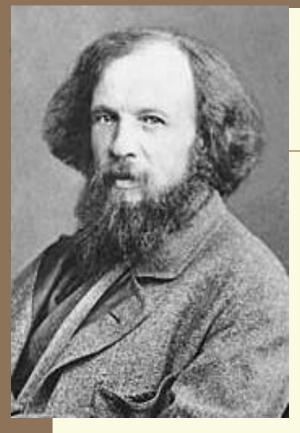
Впервые ввел в термодинамику графический

метод.

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

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

 $\frac{m}{\mu} = \nu_{-}$ число молей. Для одного моля можно записать: $\mathbf{p}_{V} = \mathbf{p}_{T}$



Менделеев Дмитрий Иванович

(1834 — 1907) — русский ученый. Работы преимущественно в области химии, а также физики, метрологии, метеорологии. Открыл в 1869 году один из фундаментальных законов природы — периодический закон химических элементов — и, на его

основе, создал периодическую таблицу химических элементов. Исправил значения атомных весов многих элементов, предсказал существование и свойства новых.

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

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

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

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

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

$$P = P_1 + P_2 + ... + P_n$$

Отсюда, с учетом вышеизложенного, можно записать

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

— это уравнение Менделеева-Клапейрона для смеси газов.

