

2. ТЕРМОДИНАМИКА

Термодинамика изучает физические явления с точки зрения тех превращений энергии, которыми эти явления сопровождаются. Первоначально термодинамика возникла как наука о взаимном превращении теплоты в работу. Однако законы, лежащие в основе термодинамики, имеют настолько общий характер, что с большим успехом применяются для исследования различных физических и химических процессов. Термодинамика не вдается в рассмотрение микроскопической картины явлений. Она рассматривает явления, опираясь на основные законы, которые являются обобщением огромного количества опытных данных.

Основу термодинамики образуют ее начала. Первое начало устанавливает количественные соотношения, имеющие место при превращениях энергии из одних видов в другие. Второе начало определяет условия, при которых возможны эти превращения, т.е. определяет возможные направления процессов.

2.1 ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Важной величиной в термодинамике является внутренняя энергия тела. Любое тело кроме механической энергии может обладать запасом внутренней энергии, которая связана с механическим движением атомов или молекул, составляющих тело, а также с их взаимодействием. Для идеального газа его внутренняя энергия является энергией молекулярно-кинетического движения атомов или молекул этого газа. Средняя кинетическая энергия поступательного движения молекулы согласно равенству (1.10) зависит только от температуры и равна $E = 3kT/2$. Скорость молекул связана со своими составляющими по осям x , y и z соотношением $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$. Умножая это равенство на $m/2$, получим

$m\bar{v}^2/2 = m\bar{v}_x^2/2 + m\bar{v}_y^2/2 + m\bar{v}_z^2/2$. Из последнего равенства следует, что кинетическая энергия поступательного движения молекул складывается из трех независимых составляющих, связанных с осями координат. Поэтому говорят, что молекула имеет три степени свободы движения.

Числом степеней свободы механической системы называется количество независимых величин, с помощью которых может быть задано положение системы. Для одноатомного газа, например гелия, каждый атом однозначно определяется заданием трех координат. Поэтому для одноатомного газа число степеней свободы $i = 3$. Энергией вращательного движения одноатомная молекула практически не обладает, так как ее масса сосредоточена в ядре. В силу хаотичности движения атомов средние значения энергии, приходящиеся на каждую степень свободы движения, будут одинаковыми и равными третьей части от энергии поступательного движения, т.е. равными $kT/2$. Полная средняя энергия поступательного движения молекулы может быть представлена в виде $\varepsilon_{\text{пост}} = i kT/2$.

Если молекула газа состоит из трех или более атомов, то при хаотических соударениях молекул энергия поступательного движения молекул будет переходить в энергию вращательного движения молекул и наоборот. В результате этого получается, что средние энергии поступательного и вращательного движения многоатомных молекул одинаковы. Вращение многоатомной молекулы может происходить относительно трех независимых осей и его можно описать с помощью трех угловых величин. Поэтому вращательное движение имеет также три степени свободы движения. Полное число степеней свободы движения молекул многоатомного газа $i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вр}} = 3 + 3 = 6$. Причем полную кинетическую энергию многоатомной молекулы можно записать в виде

$$\varepsilon = i kT/2. \quad (2.1)$$

Полученный результат Максвелл обобщил в принципе равного распределения энергии: в системе, состоящей из большого числа частиц, механическая энергия распределяется поровну между их степенями свободы движения.

Эксперимент подтверждает этот принцип. Например, двухатомная молекула в среднем обладает энергией вращательного движения относительно лишь двух осей вращения y и z (рисунок 2.1), и поэтому обладает двумя степенями свободы вращательного движения. Общее число степеней свободы движения двухатомной молекулы $i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вр}} = 3 + 2 = 5$.

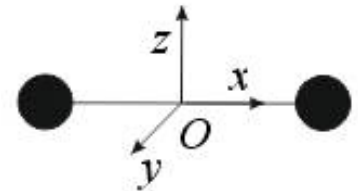


Рисунок 2.1

Для одного моля идеального газа, содержащего N_A число молекул, внутренняя энергия в соответствии с выражением (2.1) определяется соотношением $U_\mu = N_A i kT/2$ или

$$U_\mu = i RT/2, \quad (2.2)$$

где R – универсальная газовая постоянная. Выражение (2.2) показывает, что внутренняя энергия одного моля газа является лишь функцией его температуры. Для произвольной массы газа m получим $U = i(m/\mu)RT/2$, где μ – молярная масса газа.

В реальном газе между молекулами действуют силы притяжения, которые при расширении газа будут совершать работу. Поэтому его внутренняя энергия будет зависеть не только от температуры, но и от объема. Для реального газа внутренняя энергия будет являться функцией температуры и объема: $U = f(T, V)$. Если реальный газ вернется в некоторое прежнее состояние, то его внутренняя энергия будет иметь прежнее значение.