

Занятие 3. Идеальный газ. Термодинамика.

1 Введение

В данных разделах физики рассматривается система — совокупность частиц. Эти частицы могут взаимодействовать между собой и другими телами посредством обмена веществом и энергией. Можно задать координаты всех частиц и импульсы (*микроскопическое состояние системы*), тем самым однозначно определить дальнейшее поведение системы, но такой способ описания является слишком громоздким в силу того, что в 1см^3 воздуха при нормальных условиях содержится $n_{\text{л}} = 2,69 \cdot 10^{19}$ молекул.

Поэтому, изучая термодинамические системы, мы будем говорить о таких величинах, как давление, объем, температура. Эти величины описывают *макроскопическое состояние системы*. Термодинамическая система, предоставленная самой себе, переходит в состояние *термодинамического равновесия*. Оно характеризуется тем, что макроскопические параметры системы не меняются (хотя на микроскопическом уровне молекулы сталкиваются).

Вводят понятие квазистатического (равновесного) процесса — это такой процесс, в ходе которого система всегда находится в равновесном состоянии. То есть параметры системы изменяются настолько медленно, что в любой точке процесса мы можем говорить о ее макропараметрах (любимые всеми графики зависимостей $p(T)$ или $p(V)$ описывают именно равновесные процессы).

2 Первое начало термодинамики

Определение: работа, совершаемая *системой* в квазистатическом процессе при увеличении ее объема от V_1 до V_2 , равна:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (1)$$

Работу можно легко посчитать как площадь под графиком в координатах $p(V)$

Определение: если рассмотреть процесс, в котором к системе не подводится энергия, то при переходе системы из состояния 1 в состояние 2, работа, совершенная системой, не зависит от траектории, а определяется только начальным и конечным состоянием системы.

$$A_{12} = -(U_2 - U_1)$$

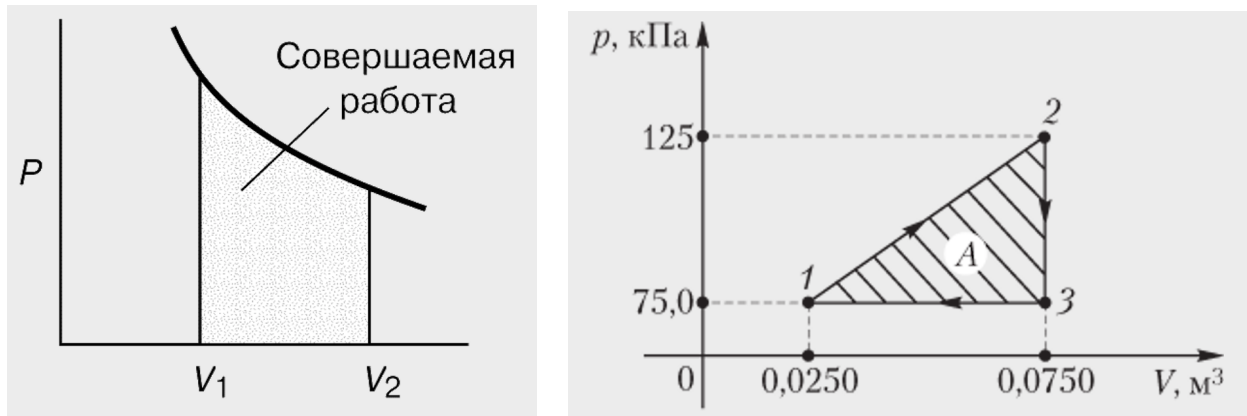


Рис. 1. Работа в процессе (слева) и в цикле (справа). Работа в цикле — площадь, ограниченная на диаграмме.

Величина U называется внутренней энергией и является функцией состояния (зависит только от текущего состояния системы).

Первое начало термодинамики: теплота, поступившая в систему, расходуется на изменение внутренней энергии системы и совершение этой системой работы:

$$\delta Q = pdV + dU \quad (2)$$

3 Теплоемкость

Теплоемкостью называется количество теплоты, необходимое для изменения температуры на один градус. Эта величина зависит от процесса:

$$C_{\text{процесса}} = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right) \quad (3)$$

Определение: C_V, C_p — теплоемкости при изохорическом и адиабатическом процессах.

Важно понимать, что до этого момента не было сказано ни слова про идеальный газ. Таким образом, введенные выше понятия применимы в случае произвольной термодинамической системы.

4 Идеальный газ

Определение: идеальным называется такой газ, у которого взаимодействием молекул между собой можно пренебречь (то есть кинетическая энергия движения много больше потенциальной энергии взаимодействия).

Определение: уравнение состояния — соотношение, которое связывает между собой макропараметры системы. Уравнение Клапейрона-Менделеева является уравнением состояния идеального газа:

$$pV = \nu RT \quad (4)$$

Теперь получим известные нам формулы для идеального газа.

- Внутренняя энергия идеального газа определяется только кинетической энергией и равна:

$$U = N\overline{\varepsilon_{\text{кин}}} = \nu N_A \overline{\varepsilon_{\text{кин}}} = \frac{i}{2} \nu R T \quad (5)$$

i — количество степеней свободы. Подсчет $\overline{\varepsilon_{\text{кин}}}$ смотри в теме «Распределение Максвелла».

- Теплоемкость при постоянном объеме

$$C_V dT = \delta Q|_{V=\text{const}} = (pdV + dU)|_{V=\text{const}} = \frac{i}{2} \nu R dT \rightarrow C_V = \frac{i}{2} \nu R$$

- Теплоемкость при постоянном давлении

$$C_p dT = \delta Q|_{p=\text{const}} = (pdV + dU)|_{p=\text{const}} = (\nu R dT + dU)|_{p=\text{const}} = \frac{i+2}{2} \nu R dT$$

$$C_p = \frac{i+2}{2} \nu R$$

- Соотношение Майера

$$C_p - C_V = \nu R$$

5 Адиабатический и политропический процессы

Адиабатический процесс — процесс, происходящий без подведения тепла.

В общем случае, этот процесс может быть и неравновесным (например, быстрое опускание поршня в сосуде с газом или вытекание газа в вакуум). В таких процессах мы не можем говорить о макропараметрах системы (p, V, T) , зато можем записать закон сохранения энергии.

Если же процесс квазистатический, то:

$$\delta Q = pdV + \frac{3}{2} \nu R dT = \frac{\nu R T}{V} dV + \frac{3}{2} \nu R dT = 0$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{const} \leftrightarrow pV^{\gamma} = \text{const} \left(\gamma = \frac{C_p}{C_V} \right)$$

Политропический процесс — процесс, в котором теплоемкость C остается постоянной.

Упражнение на 1 балл — получить уравнение политропы

$$pV^n = \text{const} \left(n = \frac{C - C_p}{C - C_V} \right)$$

6 Второе начало термодинамики

Тепловая машина — устройство, которое преобразует теплоту в работу или обратно и действует строго периодически.

КПД тепловой машины — отношение работы, произведенной этой машиной за один цикл, к теплоте, подведенной в ходе цикла.

$$\eta = \frac{A}{Q_{\text{ВХ}}} = \frac{Q_{\text{ВХ}} - Q_{\text{ВЫХ}}}{Q_{\text{ВХ}}} \quad (6)$$

КПД холодильной машины — отношение теплоты, полученной от холодильника к работе, затраченной в цикле:

$$\eta = \frac{Q_{\text{ВЫХ}}}{A} = \frac{Q_{\text{ВЫХ}}}{Q_{\text{ВХ}} - Q_{\text{ВЫХ}}}$$

Второе начало термодинамики невозможен круговой процесс, единственным результатом которого был бы переход теплоты от более нагретого тела к менее нагретому

Из этого постулата можно получить следующие свойства КПД машин Карно:

1. КПД любых идеальных машин, работающих по циклу Карно между двумя заданными термостатами, равны и не зависят от устройств машин.
2. КПД любой тепловой машины, работающей между двумя резервуарами, не может превышать КПД машины Карно, работающей между теми же резервуарами.

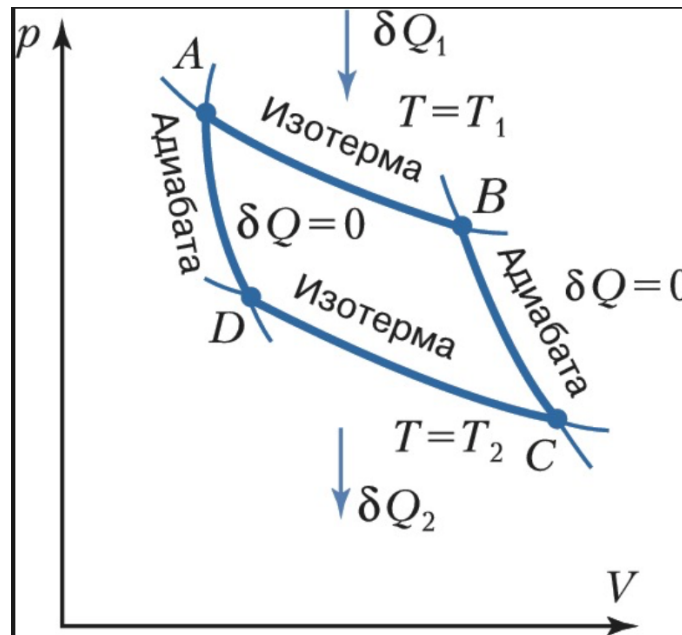


Рис. 2. Цикл Карно

КПД цикла Карно:

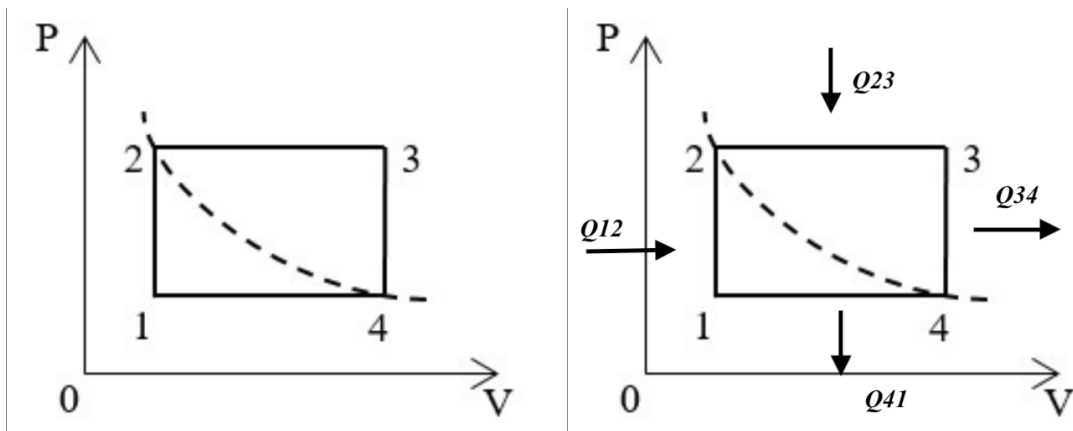
$$\eta = \frac{A}{\delta Q_1} = \frac{\delta Q_1 - \delta Q_2}{\delta Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (7)$$

7 Алгоритм решения задач на графики $P(V)$

Алгоритм решения задач

1. Отметить на диаграмме, в каких промежутках тепло подводится к системе, а в каких отводится (смотри рисунок). Для этого нужно воспользоваться первым началом термодинамики: $\delta Q = dU + PdV$.
 - $dU > 0; dA > 0 \rightarrow \delta Q > 0$ то есть тепло подводится
 - $dU < 0; dA < 0 \rightarrow \delta Q < 0$ то есть тепло отводится
 - $dU > 0; dA < 0$ или $dU < 0; dA > 0$ то нужно смотреть внимательнее, считать работу и изменение внутренней энергии. Возможно, в части процесса теплота подводится, а в другой части отводится.
2. Для подсчета подведенной/отведенной теплоты в процессе нужно вычислить изменение внутренней энергии идеального газа с помощью (5), посчитать работу через интеграл (1) и вспомнить, что $\delta Q = \delta A + dU$
3. Для вычисления КПД все готово — осталось только воспользоваться формулой (6). В нашем примере:

$$\eta = \frac{Q_{\text{вх}} - Q_{\text{вых}}}{Q_{\text{вх}}} = \frac{Q_{12} + Q_{23} - Q_{34} - Q_{41}}{Q_{12} + Q_{23} + Q_{34} + Q_{41}}$$



8 Молекулярно-кинетическая теория

8.1 Гипотеза молекулярного хаоса

Рассмотрим газ, который находится в состоянии равновесия, причем движение его частиц имеет хаотический характер. Это означает, что газ обладает свойством *изотропии относительно направлений* (все направления скоростей частиц в любом элементе объема равновероятны).

8.2 Распределение Максвелла

Пусть $\Phi(v_x)$ — плотность вероятности распределения v_x - проекции скорости частиц на ось Ox .

Сказанное можно воспринимать так: рассмотрим игральную кость. Всего существует 6 различных событий выпадения кубика, причем выпадают они равновероятно, то есть с вероятностью $1/6$. Теперь рассмотрим несимметричный кубик, у которого вероятности событий не равны между собой. Однако, сумма всех этих вероятностей p_1, p_2, \dots, p_6 в сумме должны давать 1, ведь это все возможные исходы.

$$\sum_i p_i = 1$$

Теперь рассмотрим недискретную величину, такую, как наша проекция скорости. Если вероятностное пространство событий в предыдущем примере состояло из шести элементов, то сейчас таких событий много. В таком случае вводят величину, называемую *плотностью вероятности события*, смысл в которой в следующем: чтобы найти вероятность того, что проекция скорости лежит в интервале от v_x^0 до $v_x^0 + dv_x^0$, нужно домножить $\Phi(v_x)^0$ на dv_x^0 .

$$p[v_x \in (v_x^0, v_x^0 + dv_x^0)] = \Phi(v_x^0)dv_x^0$$

По аналогии с дискретным случаем:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(v_x)dv_x = 1$$

Из гипотезы молекулярного хаоса следует, что плотность вероятности v_x имеет вид:

$$\Phi(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) \quad (8)$$

эта формула называется **распределением Максвелла для проекции скорости**.

8.3 Распределение Максвелла для модуля скорости

Рассмотрим газ в трехмерном пространстве. Скорость каждой молекулы описывается тремя проекциями $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$. Зададимся вопросом, как выглядит распределение вероятности по модулю скорости частиц, для этого посчитаем вероятность того,

что модуль скорости частицы лежит в интервале $(v, v + dv)$, где $dv = (dv_x, dv_y, dv_z)$. В силу того, что все направления одинаковы, вероятности того, что скорость \vec{v} лежит в прямоугольнике $(v_x, v_x + dv_x) \times (v_y, v_y + dv_y) \times (v_z, v_z + dv_z)$, равна:

$$p = \Phi(v_x)\Phi(v_y)\Phi(v_z)dv_xdv_ydv_z$$

Мы посчитали вероятность того, что конец вектора лежит в элементарном прямоугольнике, а нам нужно посчитать вероятность того, что он лежит в сфере радиуса v , толщиной dv . Поэтому в выражении для величины делаем замену

$$dv_xdv_ydv_z \rightarrow 4\pi v^2 dv$$

Получаем **распределение вероятности, для модуля скорости:**

$$p(v) = 4\pi v^2 \Phi(v_x)\Phi(v_y)\Phi(v_z)dv \rightarrow \Phi(v) = 4\pi v^2 \left(\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \right)^3 \exp \left(-\frac{mv^2}{2kT} \right)$$

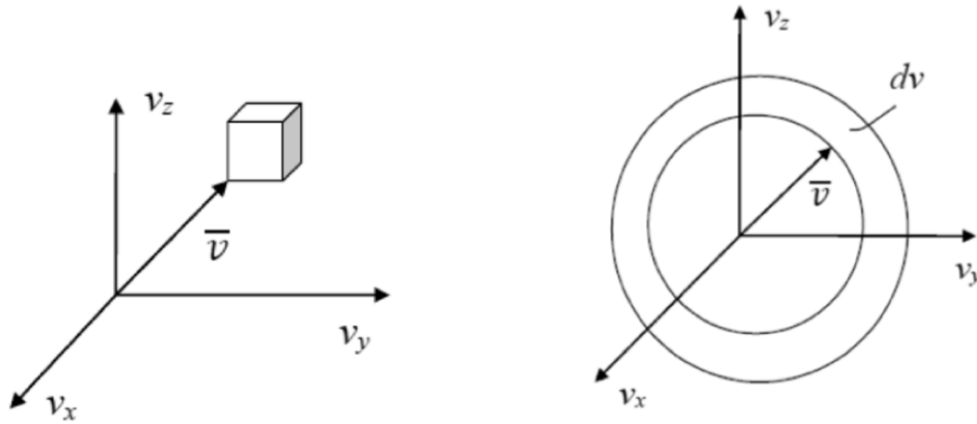


Рис. 3. Распределение Максвелла для модуля скорости

Зная плотность распределения вероятности $\Phi(\zeta)$ величины ζ , можно посчитать ее среднее $\bar{\zeta}$ и среднее квадратичное $\zeta_{\text{с.к.}}$ значения:

$$\bar{\zeta} = \int \zeta \Phi(\zeta) d\zeta \quad \zeta_{\text{с.к.}} = \sqrt{\int \zeta^2 \Phi(\zeta) d\zeta}$$

Таким образом, средние скорости молекул равны:

$$\bar{v} = \int_0^\infty v \Phi(v) dv = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} \quad (9)$$

$$v_{\text{с.к.}} = \sqrt{\int_0^\infty v^2 \Phi(v) dv} = \sqrt{\frac{3RT}{m}} \quad (10)$$

Упражнение на 2 балла - посчитать среднюю кинетическую энергию молекул (формула была дана выше).

9 Вывод уравнения состояния идеального газа

Выделим на стенке некоторую площадку S . За время Δt с этой площадкой столкнутся все молекулы, имеющие проекцию скорости v_x , направленную в сторону стенки, и находящиеся в цилиндре с основанием площади S и высотой $v_x \Delta t$.

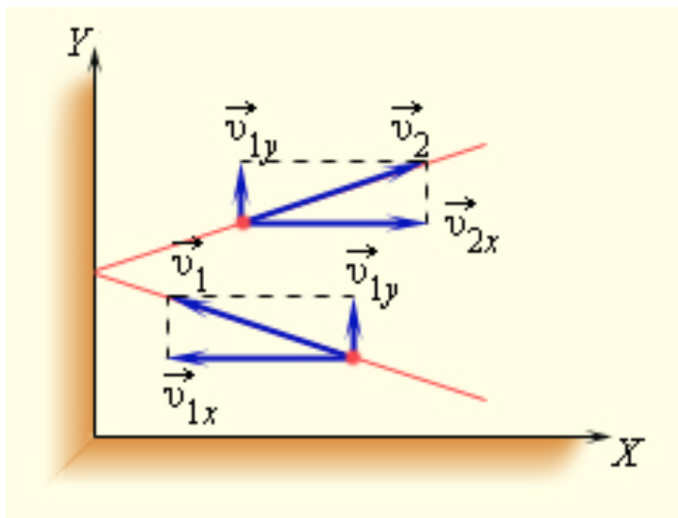


Рис. 4. Вывод уравнения состояния идеального газа

Пусть в единице объема сосуда содержится n молекул; тогда число молекул цилиндра равно $nSv_x \Delta t$. Так как скорости молекул направлены равновероятно налево/направо, только половина молекул из цилиндра долетит до стенки. То есть число ударов о поверхность S за время Δt равно

$$\frac{1}{2}nSv_x \Delta t$$

Так как каждая такая молекула при столкновении со стенкой изменит импульс на $2mv_x$, то:

$$F \Delta t = 2mv_x \frac{1}{2}nSv_x \Delta t \rightarrow p = \frac{F}{S} = nmv_x^2 \quad (11)$$

Вспомним, что $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$, тогда $\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = 3\overline{v_x^2}$ последнее равенство выполнено в силу изотропии пространства.

Подставляя v_x , выраженное через v в (11) (усредненное по всем молекулам) и используя формулу для средней квадратичной скорости, получим

$$p = nkT$$

Упражнение на 2 балла — провести доказательство аккуратно с последовательным усреднением и использованием распределения Максвелла.