

# Молекулярная физика

Молекулярно-кинетическая теория  
идеальных газов

**Молекулярная физика** — раздел физики, изучающий строение и свойства вещества исходя из молекулярно-кинетических представлений, основывающихся на том, что все тела состоят из взаимодействующих между собой молекул, находящихся в непрерывном хаотическом движении.

- ▣ **Термодинамическая система** — совокупностью макроскопических тел, которые взаимодействуют и обмениваются энергией как между собой, так и с другими телами (внешней средой). Состояние системы задается **термодинамическими параметрами (параметрами состояния)** — совокупностью физических величин, характеризующих свойства термодинамической системы. Обычно в качестве параметров состояния выбирают температуру, давление и удельный объем.
- ▣ Параметры состояния системы могут изменяться. Любое изменение в термодинамической системе, связанное с изменением хотя бы одного из ее термодинамических параметров, называется **термодинамическим процессом**. Макроскопическая система находится в **термодинамическом равновесии**, если ее состояние с течением времени не меняется (предполагается, что внешние условия рассматриваемой системы при этом не изменяются).

- ▣ **Температура** — физическая величина, характеризующая состояние термодинамического равновесия макроскопической системы.
- ▣ В соответствии с решением XI Генеральной конференции по мерам и весам (1960) в настоящее время можно применять только две температурные шкалы — **термодинамическую** и **Международную практическую**, градуированные соответственно в кельвинах (К) и в градусах Цельсия (°С).
- ▣ В **Международной практической шкале** температура замерзания и кипения воды при давлении  $1,013 \cdot 10^5$  Па соответственно 0 и  $100^\circ\text{C}$  (**реперные точки**).
- ▣ **Термодинамическая температурная шкала** определяется по одной реперной точке, в качестве которой взята **тройная точка воды** (температура, при которой лед, вода и насыщенный пар при давлении 609 Па находятся в термодинамическом равновесии). Температура этой точки по термодинамической шкале равна 273,16 К.
- ▣ Градус Цельсия равен кельвину. В термодинамической шкале температура замерзания воды равна 273,15 К (при том же давлении, что и в Международной практической шкале), поэтому

$$T = 273,15 + t$$

- ▣ Температура  $T = 0$  К называется **нулем кельвин**. Анализ различных процессов показывает, что 0 К недостижим, хотя приближение к нему сколь угодно близко возможно.
- ▣ **Удельный объем  $v$**  — это объем единицы массы. Когда тело однородно, т. е. его плотность  $\rho = \text{const}$ , то  $v = V/m = 1/\rho$ . Так как при постоянной массе удельный объем пропорционален общему объему, то макроскопические свойства однородного тела можно характеризовать объемом тела.

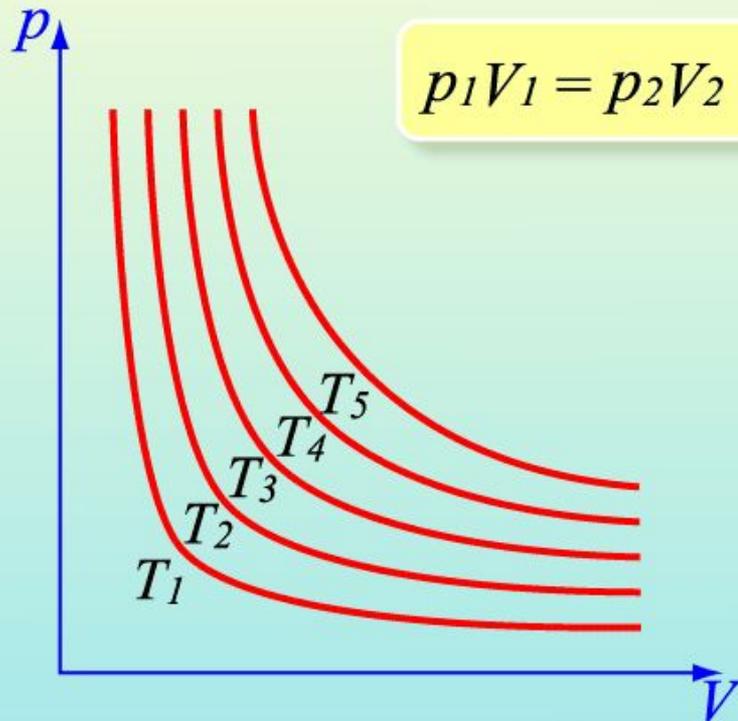
В молекулярно-кинетической теории пользуются идеализированной моделью идеального газа:

- 1) собственный объем молекул газа пренебрежимо мал по сравнению с объемом сосуда;
- 2) между молекулами газа отсутствуют силы взаимодействия;
- 3) столкновения молекул газа между собой и со стенками сосуда абсолютно упругие.
- Модель идеального газа можно использовать при изучении реальных газов, так как они в условиях, близких к нормальным (например, кислород и гелий), а также при низких давлениях и высоких температурах близки по своим свойствам к идеальному газу. Кроме того, внося поправки, учитывающие собственный объем молекул газа и действующие молекулярные силы, можно перейти к теории реальных газов.

# Закон Бойля-Мариотта (изотермический процесс)

Для данной массы газа при постоянной температуре произведение давления газа на его объем есть величина постоянная.

Кривая, изображающая зависимость между величинами  $p$  и  $V$ , характеризующими свойства вещества при постоянной температуре, называется **изотермой**. Изотермы представляют собой гиперболы, расположенные на графике тем выше, чем выше температура, при которой происходит процесс.



$$p_1V_1 = p_2V_2 = p_3V_3$$

$$pV = \text{const},$$
$$\text{при } T = \text{const},$$
$$m = \text{const}$$

$$T_5 > T_4 > T_3 > T_2 > T_1$$

# Закон Гей-Люссака (изобарный процесс)

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \frac{V_3}{T_3}$$

$$m = \text{const}$$

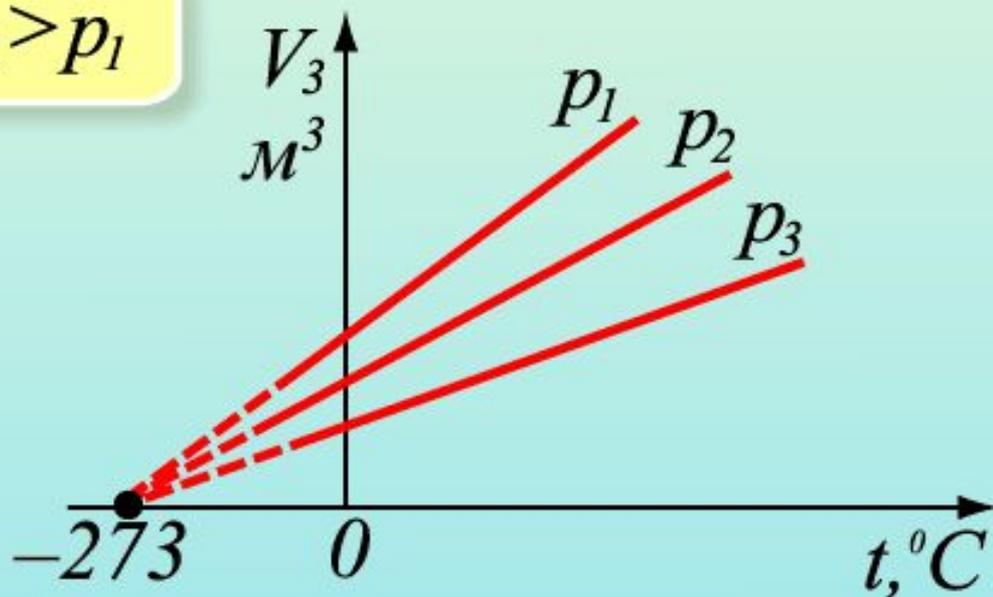
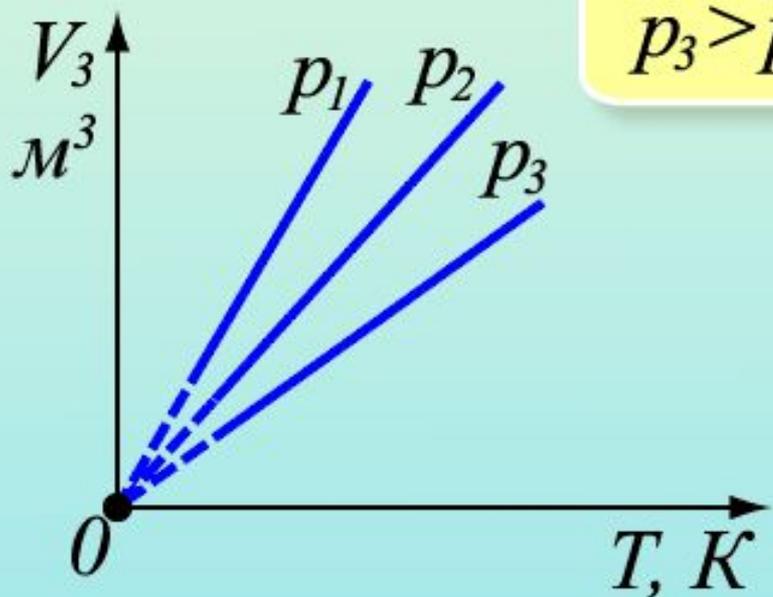
$$V = V_0(1 + \alpha t)$$

$$\alpha \approx \frac{1}{273} \text{ K}^{-1}$$

$$\frac{V}{T} = \text{const} \text{ при } p = \text{const}$$

$V_0$  – объем газа при  $0^\circ\text{C}$

$$p_3 > p_2 > p_1$$



# Закон Шарля (изохорный процесс)

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} = \frac{p_3}{T_3}$$

$$m = \text{const}$$

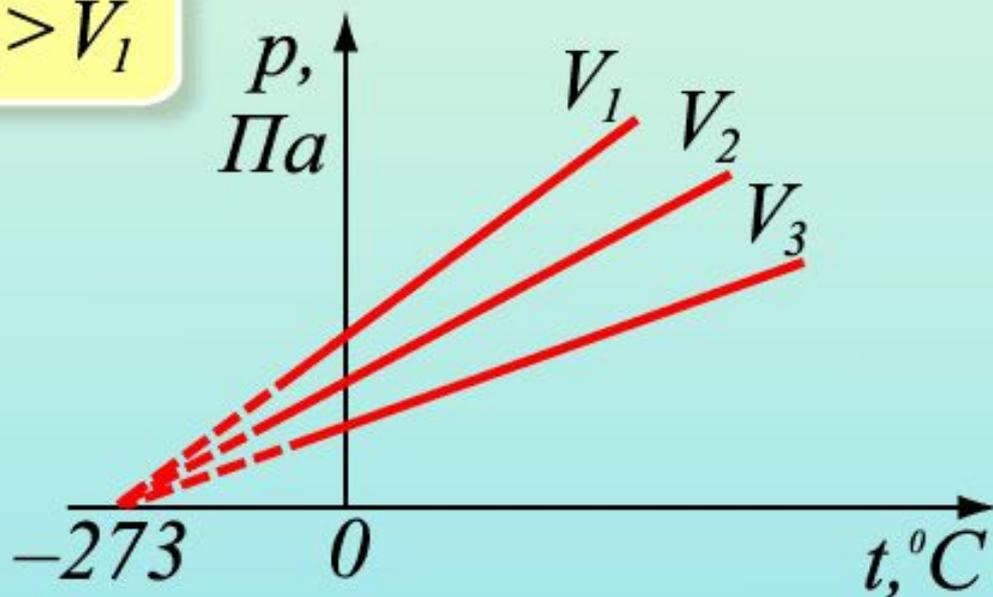
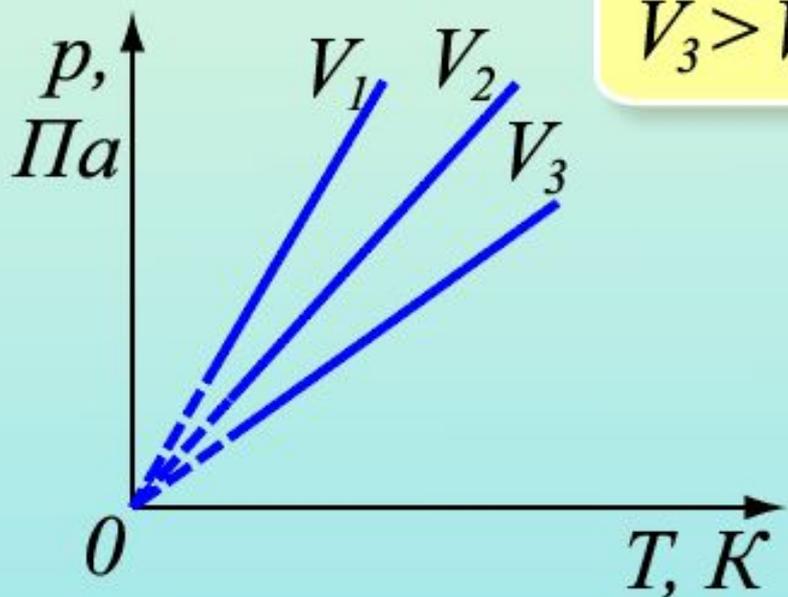
$$p = p_0(1 + \alpha t)$$

$$\alpha \approx \frac{1}{273} \text{ K}^{-1}$$

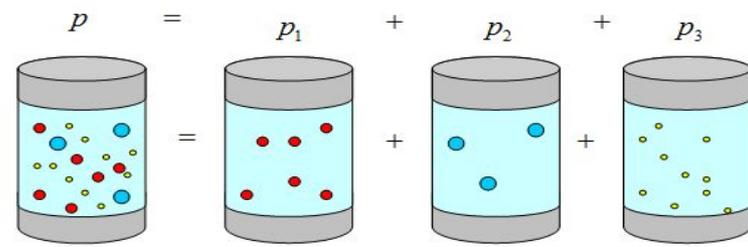
$$\frac{p}{T} = \text{const} \text{ при } V = \text{const}$$

$p_0$  – давление газа  $0^\circ\text{C}$

$$V_3 > V_2 > V_1$$



# Закон Дальтона



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

$$P_{\text{см}} = P_1 + P_2 + \dots + P_n$$

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

# Уравнение

## Менделеева - Клапейрона

Состояние некоторой массы газа определяется тремя термодинамическими параметрами: давлением  $p$ , объемом  $V$  и температурой  $T$ . Между этими параметрами существует определенная связь, называемая **уравнением состояния**, которое в общем виде дается выражением

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

где каждая из переменных является функцией двух других.

Французский физик и инженер Б. Клапейрон (1799—1864) вывел уравнение состояния идеального газа, объединив законы Бойля — Мариотта и Гей-Люссака. Пусть некоторая масса газа занимает объем  $V_1$ , имеет давление  $p_1$  и находится при температуре  $T_1$ . Эта же масса газа в другом произвольном состоянии характеризуется параметрами  $p_2$ ,  $V_2$ ,  $T_2$ . Переход из состояния 1 в состояние 2 осуществляется в виде двух процессов: 1) изотермического (изотерма 1-1'), 2) изохорического (изохора 1'-2).

$$N = \frac{m N_A}{M} \quad \left\{ \begin{array}{l} N = \frac{m}{m_0} \\ m_0 = \frac{M}{N_A} \end{array} \right.$$

$$\frac{pV}{T} = kN \quad \downarrow$$

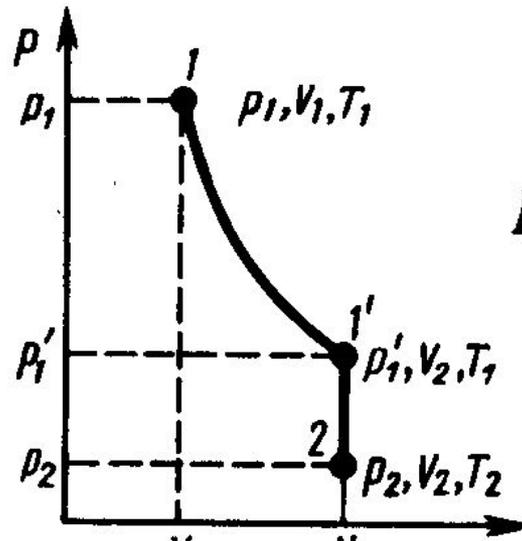
$$\frac{pV}{T} = \frac{m}{M} N_A k$$

$$R = N_A \cdot k = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

$R$  – универсальная газовая постоянная

$$\frac{pV}{T} = \frac{m}{M} R$$

Уравнение состояния идеального газа – уравнение Менделеева-Клапейрона.



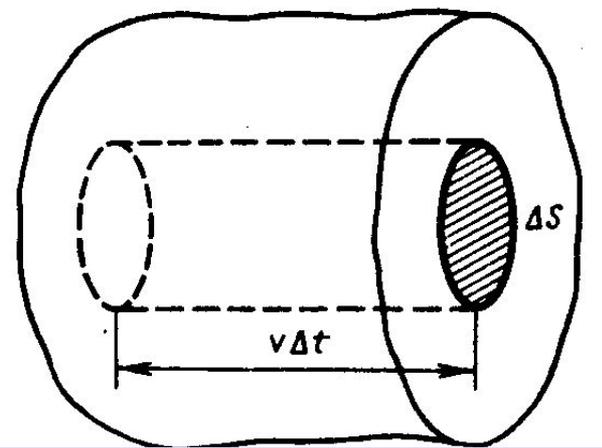
$$p_1 V_1 = p_1' V_2$$

$$\frac{p_1'}{p_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$$

$$pV/T = B = \text{const.}$$

# Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеальных газов



Молекулы одноатомного идеального газа движутся хаотически, число взаимных столкновений между молекулами газа пренебрежимо мало по сравнению с числом ударов о стенки сосуда, а соударения молекул со стенками сосуда абсолютно упругие. Выделим на стенке сосуда некоторую элементарную площадку  $\Delta S$  и вычислим давление, оказываемое на эту площадку. При каждом соударении молекула, движущаяся перпендикулярно площадке, передает ей импульс  $m_0 v - (-m_0 v) = 2m_0 v$ , где  $m_0$  — масса молекулы,  $v$  — ее скорость. За время  $\Delta t$  площадки  $\Delta S$  достигнут только те молекулы, которые заключены в объеме цилиндра с основанием  $\Delta S$  и высотой  $v\Delta t$ . Число этих молекул равно  $n\Delta S v\Delta t$  ( $n$  — концентрация молекул).

Необходимо, однако, учитывать, что реально молекулы движутся к площадке  $\Delta S$  под разными углами и имеют различные скорости, причем скорость молекул при каждом соударении меняется. Для упрощения расчетов хаотическое движение молекул заменяют движением вдоль трех взаимно перпендикулярных направлений, так что в любой момент времени вдоль каждого из них движется  $1/3$  молекул, причем из них половина молекул ( $1/6$ ) движется вдоль данного направления в одну сторону, половина — в противоположную. Тогда число ударов молекул, движущихся в заданном направлении, о площадку  $\Delta S$  будет  $1/6 n\Delta S v\Delta t$ . При столкновении с площадкой эти молекулы передадут ей импульс

$$\Delta P = 2m_0 v \cdot 1/6 n\Delta S v\Delta t = 1/3 nm_0 v^2 \Delta S \Delta t$$

Тогда давление газа, оказываемое им на стенку сосуда,

$$p = \Delta P / (\Delta t \Delta S) = \frac{1}{3} n m_0 v^2$$

Если газ в объеме  $V$  содержит  $N$  молекул, движущихся со скоростями  $v_1, v_2, \dots, v_N$  то целесообразно рассматривать **среднюю квадратную скорость**, характеризующую всю совокупность молекул газа:

$$\langle v_{\text{кв}} \rangle = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2}$$

Уравнение примет вид:

$$p = \frac{1}{3} n m_0 \langle v_{\text{кв}} \rangle^2$$

**основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеальных газов**

Учитывая, что  $n = N / V$ , получим

$$pV = \frac{1}{3} N m_0 \langle v_{\text{кв}} \rangle^2$$

или

$$pV = \frac{2}{3} N \frac{m_0 \langle v_{\text{кв}} \rangle^2}{2} = \frac{2}{3} E$$

где  $E$  — суммарная кинетическая энергия поступательного движения всех молекул газа.

Так как масса газа  $m = N m_0$ , то уравнение можно переписать в виде:

Для од  $pV = \frac{1}{3} m \langle v_{\text{кв}} \rangle^2$  ( $M$  — молярная масса), поэтому

где  $V_m$  — м  $pV_m = \frac{1}{3} M \langle v_{\text{кв}} \rangle^2$

$$RT = \frac{1}{3} M \langle v_{\text{кв}} \rangle^2 \rightarrow \langle v_{\text{кв}} \rangle = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

# Закон Максвелла о распределении молекул идеального газа по скоростям теплового движения

## Движения

При выводе основного уравнения молекулярно-кинетической теории считаем, что молекулы участвуют в непрерывном хаотическом движении. В результате многократных соударений скорость каждой молекулы изменяется по модулю и направлению. Однако из-за хаотического движения молекул все направления движения являются равновероятными, т. е. в любом направлении в среднем движется одинаковое число молекул.

По молекулярно-кинетической теории, как бы ни изменялись скорости молекул при столкновениях, средняя квадратичная скорость молекул массой  $m_0$  в газе, находящемся в состоянии равновесия при  $T = \text{const}$

Это объясняется тем, что в газе, находящемся в состоянии равновесия, устанавливается некоторое стационарное распределение молекул по скоростям, подчиняющееся статистическому закону Дж. Максвелла.

При выводе закона распределения молекул по скоростям Максвелл предполагал, что газ состоит из очень большого числа  $N$  тождественных молекул, находящихся в состоянии беспорядочного теплового движения при одинаковой температуре. Силовые поля на газ не действуют.

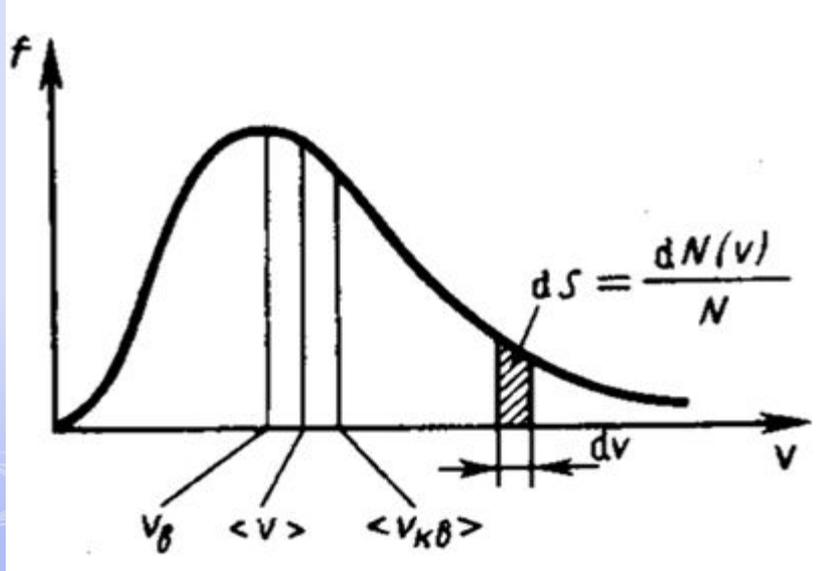
Закон Максвелла функцией  $f(v)$ , называемой **функцией распределения молекул по скоростям**. Если разбить диапазон скоростей молекул на малые интервалы, равные  $dv$ , то на каждый интервал скорости будет приходиться некоторое число молекул  $dN(v)$ , имеющих скорость, заключенную в этом интервале.

$$\langle v_{\text{кв}} \rangle = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

$$f(v) = 4\pi \left( \frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 \exp[-m_0 v^2 / (2kT)]$$

Функция  $f(v)$  определяет относительное число молекул  $dN(v)/N$ , скорости которых лежат в интервале от  $v$  до  $v+dv$ , т. е.

$$dN(v)/N = f(v) dv \quad \rightarrow \quad f(v) = \frac{dN(v)}{N dv}$$



- Конкретный вид функции зависит от рода газа (от массы молекулы) и от параметра состояния (от температуры  $T$ ).
- Относительное число молекул  $dN(v)/N$ , скорости которых лежат в интервале от  $v$  до  $v+dv$ , находится как площадь заштрихованной полоски. Площадь, ограниченная кривой распределения и осью абсцисс, равна единице. Это означает, что функция  $f(v)$  удовлетворяет условию нормировки

$$\int_0^{\infty} f(v) dv = 1$$

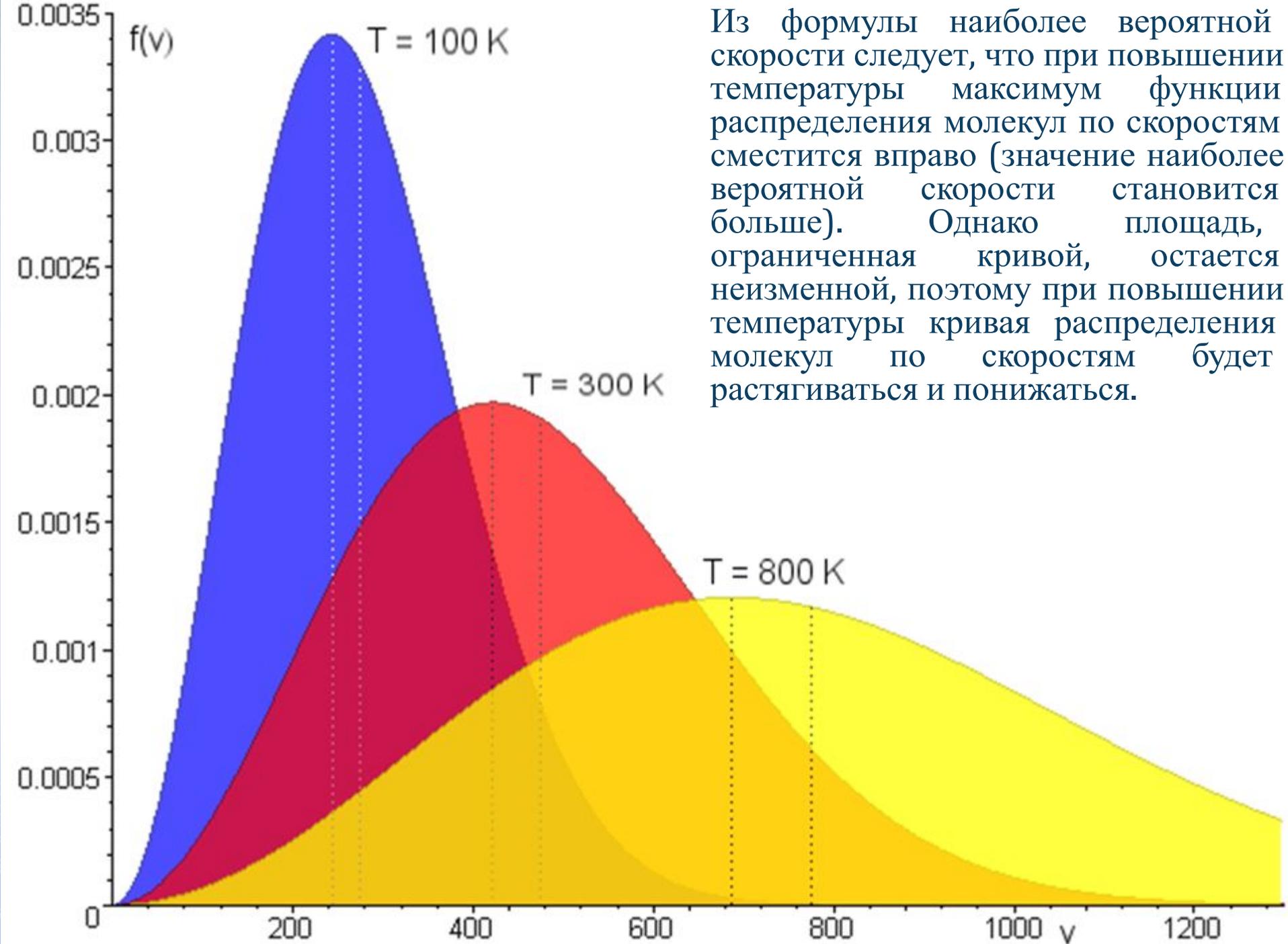
# Наиболее вероятная скорость

- Скорость, при которой функция распределения молекул идеального газа по скоростям максимальна, называется **наиболее вероятной скоростью**. Значение наиболее вероятной скорости можно найти продифференцировав выражение для функции распределения по скоростям (постоянные множители опускаем) по аргументу  $v$ , приравняв результат нулю и используя условие для максимума выражения  $f(v)$ :

$$\frac{d}{dv} (v^2 \exp[-m_0 v^2 / (2kT)]) = 2v \left(1 - \frac{m_0 v^2}{2kT}\right) \exp[-m_0 v^2 / (2kT)] = 0.$$

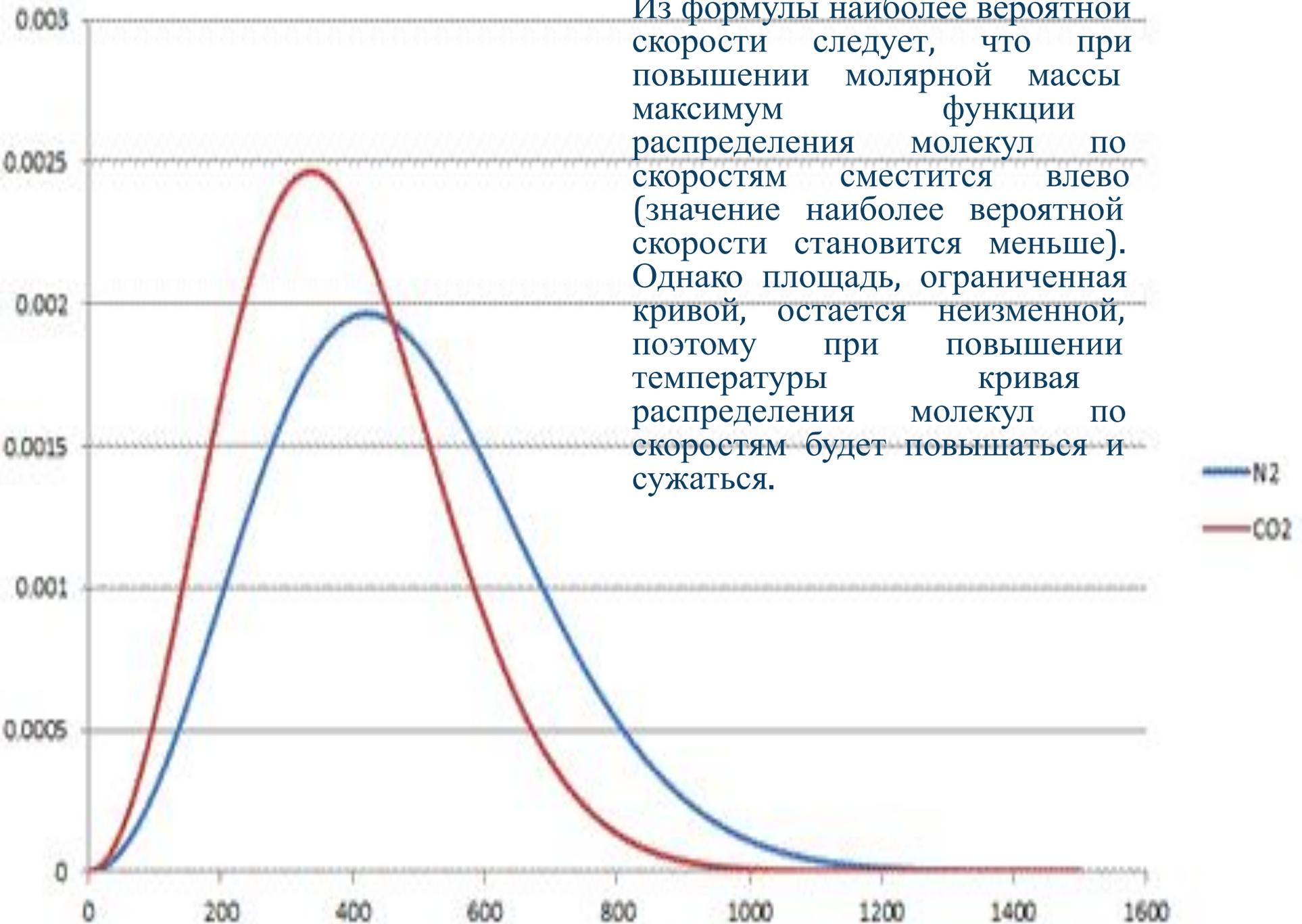
- Значения  $v = 0$  и  $v = \infty$  соответствуют минимумам выражения, а значение  $v$ , при котором выражение в скобках становится равным нулю, и есть искомая наиболее вероятная скорость  $v_B$ :

$$v_B = \sqrt{2kT/m_0} = \sqrt{2RT/M}$$



Из формулы наиболее вероятной скорости следует, что при повышении температуры максимум функции распределения молекул по скоростям сместится вправо (значение наиболее вероятной скорости становится больше). Однако площадь, ограниченная кривой, остается неизменной, поэтому при повышении температуры кривая распределения молекул по скоростям будет растягиваться и понижаться.

Из формулы наиболее вероятной скорости следует, что при повышении молярной массы максимум функции распределения молекул по скоростям сместится влево (значение наиболее вероятной скорости становится меньше). Однако площадь, ограниченная кривой, остается неизменной, поэтому при повышении температуры кривая распределения молекул по скоростям будет повышаться и сужаться.



# Средняя скорость молекулы $\langle v \rangle$ (средняя арифметическая скорость)

определяется по  
формуле

$$\langle v \rangle = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} v dN(v) = \int_0^{\infty} v f(v) dv$$

подставляя сюда  $f(v)$  и  
интегрируя, получаем

$$\langle v \rangle = \sqrt{8kT/(\pi m_0)} = \sqrt{8RT/(\pi M)}$$

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

$$v_{\text{ср. кв.}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

$$v_{\text{н. вер.}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

# Закон Максвелла о распределении молекул идеального газа по энергиям теплового движения

Исходя из распределения молекул по скоростям

$$dN(v) = N \cdot 4\pi \left( \frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-m_0 v^2 / (2kT)} dv$$

можно найти распределение молекул газа по значениям кинетической энергии  $\epsilon$ . Для этого перейдем от переменной  $v$  к переменной  $\epsilon = m_0 v^2 / 2$ . Подставив в формулу  $v = (2\epsilon / m_0)^{1/2}$  и  $dv = (2m_0 \epsilon)^{-1/2} d\epsilon$ , получим

$$dN(\epsilon) = \frac{2N}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-3/2} \epsilon^{1/2} e^{-\epsilon / (kT)} d\epsilon = N f(\epsilon) d\epsilon$$

где  $dN(\epsilon)$  — число молекул, имеющих кинетическую энергию поступательного движения, заключенную в интервале от  $\epsilon$  до  $\epsilon + d\epsilon$ .

**Функция распределения молекул по энергиям теплового движения**

$$f(\epsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-3/2} \epsilon^{1/2} e^{-\epsilon / (kT)}$$

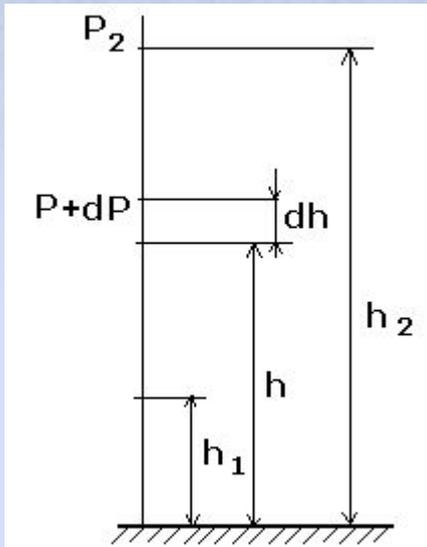
Средняя кинетическая энергия  $\langle \epsilon \rangle$

молекулы идеального газа

$$\langle \epsilon \rangle = \int_0^{\infty} \epsilon f(\epsilon) d\epsilon = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-3/2} \int_0^{\infty} \epsilon^{3/2} e^{-\epsilon / (kT)} d\epsilon = \frac{3}{2} kT$$

# Барометрическая формула.

## Распределение Больцмана



При выводе основного уравнения молекулярно-кинетической теории газов и максвелловского распределения молекул по скоростям предполагалось, что на молекулы газа внешние силы не действуют, поэтому молекулы равномерно распределены по объему. Однако молекулы любого газа находятся в потенциальном поле тяготения Земли. Тяготение, с одной стороны, и тепловое движение молекул — с другой, приводят к некоторому стационарному состоянию газа, при котором давление газа с высотой убывает.

- Выведем закон изменения давления с высотой, предполагая, что поле тяготения однородно, температура постоянна и масса всех молекул одинакова. Если атмосферное давление на высоте  $h$  равно  $p$ , то на высоте  $h+dh$  оно равно  $p+dp$  (при  $dh>0$   $dp<0$ , так как давление с высотой убывает). Разность давлений  $p$  и  $p+dp$  равна весу газа, заключенного в объеме цилиндра высотой  $dh$  с основанием площадью  $1 \text{ м}^2$ :
- $p - (p + dp) = \rho g dh$ , где  $\rho$  – плотность газа на высоте  $h$  ( $dh$  мало, при изменении высоты в этом пределе плотность *const*).

$$dp = - \rho g dh$$



- Воспользовавшись уравнением состояния идеального газа  $pV=(m/M) RT$  ( $m$  — масса газа,  $M$  — молярная масса газа), находим, что

$$\left. \begin{aligned} \rho &= pM/RT \\ dp &= -\rho g dh \end{aligned} \right\} \longrightarrow dp = -\frac{Mg}{RT} p dh \longrightarrow \frac{dp}{p} = -\frac{Mg}{RT} dh$$

С изменением высоты от  $h_1$  до  $h_2$  давление изменяется от  $p_1$  до  $p_2$

$$\int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = -\frac{Mg}{RT} \int_{h_1}^{h_2} dh \longrightarrow \ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{Mg}{RT} (h_2 - h_1)$$

$$p = p_0 e^{-Mgh/(RT)}$$

Получаем барометрическую формулу:

Она позволяет найти атмосферное давление в зависимости от высоты или, измерив давление, найти высоту. Так как высоты обозначаются относительно уровня моря, то барометрическая формула может быть записана в следующем виде:

$$p_2 = p_1 e^{-Mg(h_2 - h_1)/(RT)}$$

Прибор для определения высоты над земной поверхностью называется **высотомером** (или **альтиметром**). Из барометрической формулы следует, что давление с высотой убывает тем быстрее, чем тяжелее газ.

Барометрическую формулу можно преобразовать, если воспользоваться выражением  $p=nkT$ . Тогда

$$n = n_0 e^{-Mgh/(RT)},$$

где  $n$  – концентрация молекул на высоте  $h$ ,  $n_0$  – то же, на высоте  $h=0$ .

Так как  $M = m_0 N_A$  ( $N_A$  – постоянная Авогадро,  $m_0$  – масса одной молекулы), а  $R = k N_A$ , то

$$n = n_0 e^{-m_0gh/(kT)},$$

где  $m_0gh = \Pi$  — потенциальная энергия молекулы в поле тяготения.

распределение Больцмана  $n = n_0 e^{-\Pi/(kT)}$  в гравитационного поля.

Из него следует, что при постоянной температуре плотность газа больше там, где меньше потенциальная энергия его молекул.

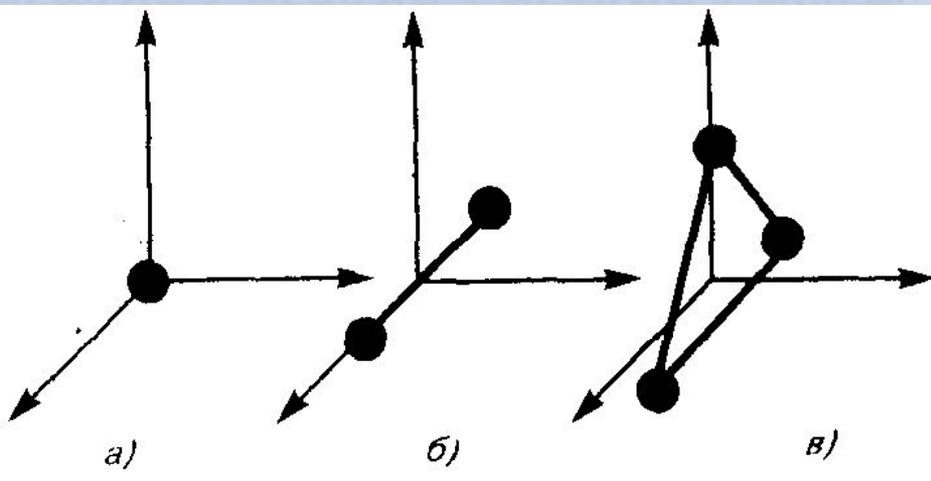
Если частицы имеют одинаковую массу и находятся в состоянии хаотического теплового движения, то распределение Больцмана справедливо в любом внешнем потенциальном поле, а не только в поле сил тяжести.

# ТЕРМОДИНАМИКА

# Внутренняя энергия

- ▣ **Внутренняя энергия  $U$**  — энергия хаотического (теплового) движения микрочастиц системы (молекул, атомов, электронов, ядер и т. д.) и энергия взаимодействия этих частиц. К внутренней энергии не относятся кинетическая энергия движения системы как целого и потенциальная энергия системы во внешних полях.
- ▣ Внутренняя энергия — *однозначная функция* термодинамического состояния системы, т. е. в каждом состоянии система обладает вполне определенной внутренней энергией (она не зависит от того, как система пришла в данное состояние). Это означает, что при переходе системы из одного состояния в другое изменение внутренней энергии определяется только разностью значений внутренней энергии этих состояний и не зависит от пути перехода.

# Число степеней свободы молекулы.



- Число степеней свободы - это число независимых переменных (координат), полностью определяющих положение системы в пространстве. В ряде задач молекулу одноатомного газа (рис. а) рассматривают как материальную точку, которой приписывают три степени свободы поступательного движения. При этом энергию вращательного движения можно не учитывать, т.к.

$$r \rightarrow 0, J = mr^2 \rightarrow 0, T_{\text{вр}} = J\omega^2/2 \rightarrow 0$$

- В классической механике молекула двухатомного газа в первом приближении рассматривается как совокупность двух материальных точек, жестко связанных недеформируемой связью (рис. б). Эта система кроме трех степеней свободы поступательного движения имеет еще две степени свободы вращательного движения. Вращение вокруг третьей оси (оси, проходящей через оба атома) лишено смысла. Таким образом, двухатомный газ обладает пятью степенями свободы ( $i = 5$ ). Трехатомная (рис. в) и многоатомная нелинейные молекулы имеют шесть степеней свободы: три поступательных и три вращательных. Естественно, что жесткой связи между атомами не существует. Поэтому для реальных молекул необходимо учитывать также степени свободы колебательного движения.

- Независимо от общего числа степеней свободы молекул три степени свободы всегда поступательные.

# Закон равномерного распределения энергии по степеням свободы молекул

- Ни одна из поступательных степеней свободы не имеет преимуществ перед другими, поэтому на каждую из них приходится в среднем одинаковая энергия, равная  $1/3$  значения  $\langle \epsilon_0 \rangle$  :

$$\langle \epsilon_1 \rangle = \frac{\langle \epsilon_0 \rangle}{3} = \frac{1}{2} kT$$

- В классической статистической физике выводится закон Больцмана о равномерном распределении энергии по степеням свободы молекул: для статистической системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия, на каждую поступательную и вращательную степени свободы приходится в среднем кинетическая энергия, равная  $kT/2$ , а на каждую колебательную степень свободы — в среднем энергия, равная  $kT$ . Колебательная степень «обладает» вдвое большей энергией потому, что на нее приходится не только кинетическая энергия (как в случае поступательного и вращательного движений), но и потенциальная, причем средние значения кинетической и потенциальной энергий одинаковы. Таким образом, средняя энергия молекулы

- где  $i$  — сумма числа поступательных, вращательных и удвоенного числа колебательных степеней свободы

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

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

- Так как в идеальном газе взаимная потенциальная энергия молекул равна нулю (молекулы между собой не взаимодействуют), то внутренняя энергия, отнесенная к одному моль газа, будет равна сумме кинетических энергий  $N_A$  молекул:

$$U_m = \frac{i}{2} k T N_A = \frac{i}{2} R T$$

- Внутренняя энергия для произвольной массы  $m$  газа:

$$U = \frac{m}{M} \frac{i}{2} R T = \nu \frac{i}{2} R T,$$

- где  $M$  — молярная масса,  $\nu$  — количество вещества.

# Первое начало термодинамики

Внутренняя энергия системы может изменяться в результате различных процессов, например совершения над системой работы или сообщения ей теплоты.

Количество теплоты считается положительным, когда оно подводится к системе, а работа — положительной, когда система совершает ее против внешних сил. Опыт показывает, что в соответствии с законом сохранения энергии при любом способе перехода системы из первого состояния во второе изменение внутренней энергии  $\Delta U = U_2 - U_1$  будет одинаковым и равным разности между количеством теплоты  $Q$ , полученным системой, и работой  $A$ , совершенной системой против внешних сил:

$$\Delta U = Q - A$$

- Первое начало термодинамики: теплота, сообщаемая системе, расходуется на изменение ее внутренней энергии и на совершение ею работы против внешних сил.

$$Q = \Delta U + A$$

- или в более корректной форме

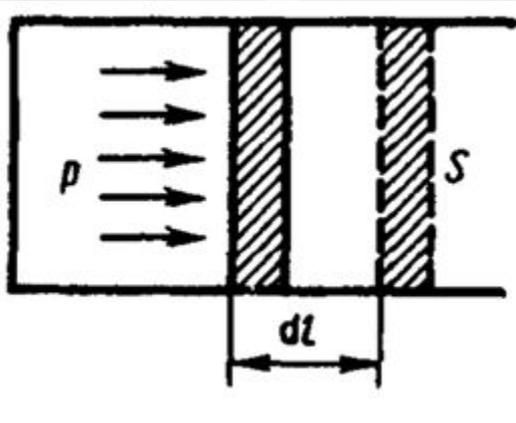
$$\delta Q = dU + \delta A$$

- где  $dU$  — бесконечно малое изменение внутренней энергии системы,  $\delta A$  — элементарная работа,  $\delta Q$  — бесконечно малое количество теплоты.
- Если система периодически возвращается в первоначальное состояние, то изменение ее внутренней энергии  $\Delta U = 0$ . Тогда
- т. е. вечный двигатель первого рода — периодически действующий двигатель, который совершал бы большую работу, чем сообщенная ему извне энергия, — невозможен.

$$A = Q$$

# Работа газа

## при изменении его объема



Если газ, расширяясь, передвигает поршень на бесконечно малое расстояние  $dl$ , то производит над ним работу:

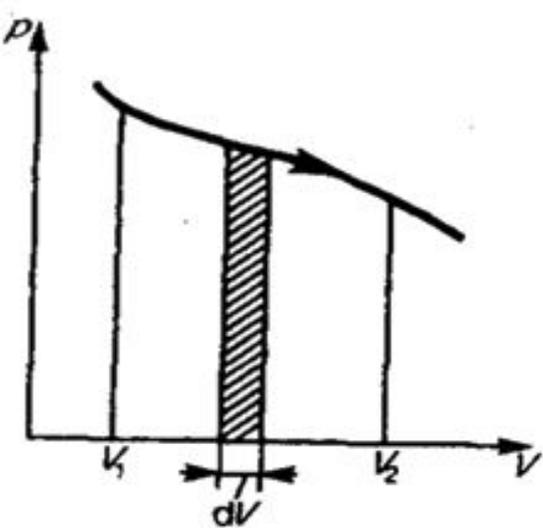
$$\delta A = F dl = p S dl = p dV$$

где  $S$  — площадь поршня,  $S dl = dV$  — изменение объема системы. Полную работу  $A$ , совершаемую газом при изменении его объема от  $V_1$  до  $V_2$ , найдем интегрированием формулы

$$\delta A = p dV$$



$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$



Произведенную при том или ином процессе работу можно изобразить графически с помощью кривой в координатах  $p, V$ . При увеличении объема на  $dV$  совершаемая газом работа равна  $p dV$ , т. е. определяется площадью полоски с основанием  $dV$ , заштрихованной на рисунке. Поэтому полная работа, совершаемая газом при расширении от объема  $V_1$  до объема  $V_2$ , определяется площадью, ограниченной осью абсцисс, кривой  $p=f(V)$  и прямыми  $V_1$  и  $V_2$ . Графически можно изобразить только равновесные процессы — процессы, состоящие из последовательности равновесных состояний.

# Теплоемкость

Удельная теплоемкость вещества — величина, равная количеству теплоты, необходимому для нагревания 1 кг вещества на 1 К:

$$c = \frac{\delta Q}{m dT}$$

Единица удельной теплоемкости — джоуль на килограмм-кельвин (Дж/(кг · К)).

Молярная теплоемкость — величина, равная количеству теплоты, необходимому для нагревания 1 моль вещества на 1 К:

$$C_m = \frac{\delta Q}{\nu dT}$$

где  $\nu = m/M$  — количество вещества.

Единица молярной теплоемкости — джоуль на моль-кельвин (Дж/(моль · К)).

Удельная теплоемкость  $c$  связана с молярной  $C_m$ , соотношением

$$C_m = cM$$

где  $M$  — молярная масса вещества

Различают теплоемкости при постоянном объеме и постоянном давлении, если в процессе нагревания вещества его объем или давление поддерживается постоянным.

Запишем выражение первого начала термодинамики для 1 моль газа

$$C_m dT = dU_m + p dV_m$$

Если газ нагревается при постоянном объеме, то работа внешних сил равна нулю и сообщаемая газу извне теплота идет только на увеличение его внутренней энергии:

$$C_V = \frac{dU_m}{dT}$$

т. е. молярная теплоемкость газа при постоянном объеме  $C_V$  равна изменению внутренней энергии 1 моль газа при повышении его температуры на 1 К.

$$dU_m = \frac{i}{2} R dT \quad \longrightarrow \quad C_V = iR/2$$

Если газ нагревается при постоянном давлении, то первое начало термодинамики можно записать в виде

$$C_p = \frac{dU_m}{dT} + \frac{p dV_m}{dT}$$

# Уравнение Майера

$$\frac{dU_m}{dT}$$

не зависит от вида процесса (внутренняя энергия идеального газа не зависит ни от  $p$ , ни от  $V$ , а определяется лишь температурой  $T$ ) и всегда равна  $C_V$ . Дифференцируя уравнение Клапейрона — Менделеева  $pV_m = RT$  по  $T$  ( $p = \text{const}$ ), получаем

$$C_p = C_V + R$$

**уравнение Майера;** оно показывает, что  $C_p$  всегда больше  $C_V$  на величину молярной газовой постоянной. Это объясняется тем, что при нагревании газа *при постоянном давлении* требуется еще дополнительное количество теплоты на совершение работы расширения газа, так как постоянство давления обеспечивается увеличением объема газа.

# Коэффициент Пуассона

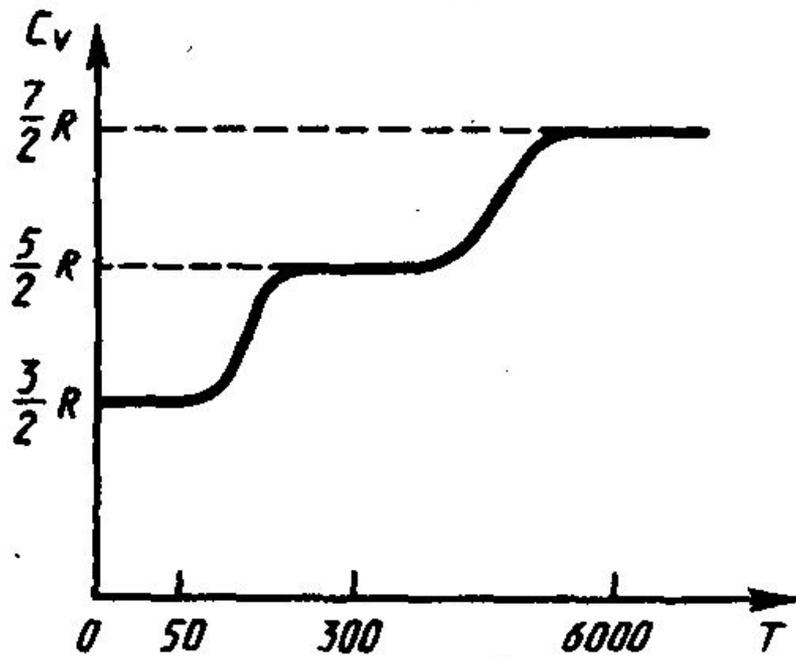
Тогда

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

При рассмотрении термодинамических процессов важно знать характерное для каждого газа отношение  $C_p$  к  $C_v$ :

$$\gamma = C_p/C_v = (i + 2)/i.$$

Молярные теплоемкости определяются лишь числом степеней свободы и не зависят от температуры. Это утверждение молекулярно-кинетической теории справедливо в довольно широком интервале температур лишь для одноатомных газов. Уже у двухатомных газов число степеней свободы, проявляющееся в теплоемкости, зависит от температуры. Молекула двухатомного газа обладает тремя поступательными, двумя вращательными и одной колебательной степенями свободы.



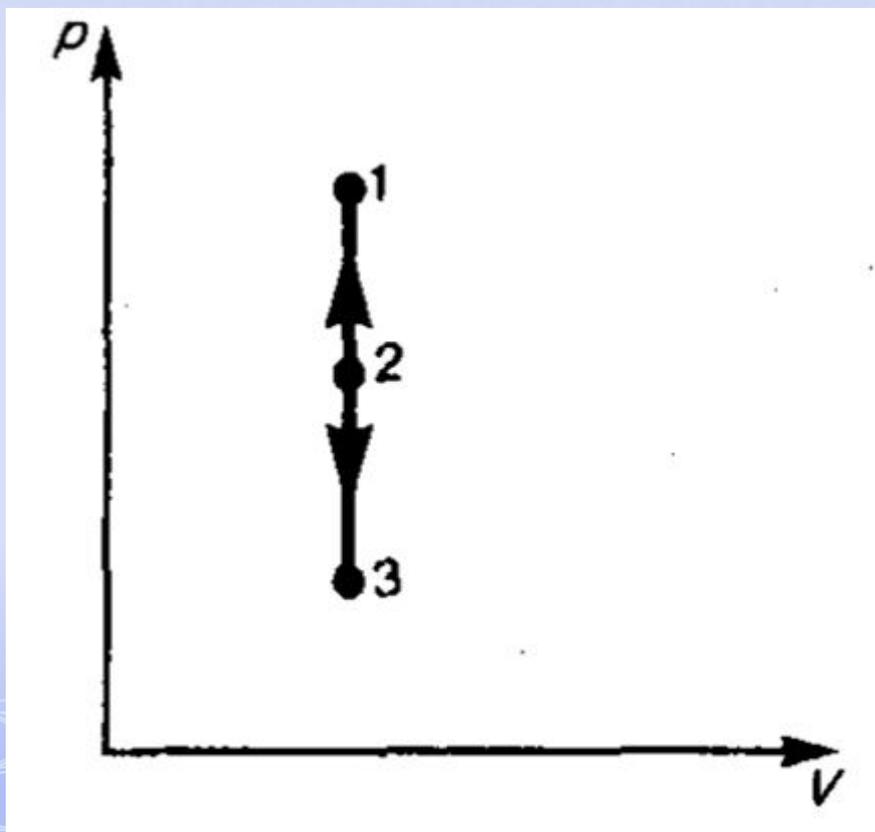
- По закону равномерного распределения энергии по степеням свободы для комнатных температур  $C_V = \frac{7}{2} R$ . Из качественной экспериментальной зависимости молярной теплоемкости  $C_V$  водорода следует, что  $C_V$  зависит от температуры: при низкой температуре ( $\approx 50$  К)  $C_V = \frac{3}{2} R$ , при комнатной —  $C_V = \frac{5}{2} R$  (вместо расчетных  $\frac{7}{2} R$ ) и при очень высокой —  $C_V = \frac{7}{2} R$ .

□ то при низких температурах наблюдается только поступательное движение молекул, при комнатных — добавляется их вращение, а при высоких — к этим двум видам движения добавляются еще колебания молекул.

□ Расхождение теории и эксперимента можно объяснить тем, что при вычислении теплоемкости надо учитывать квантование энергии вращения и колебаний молекул (возможны не любые вращательные и колебательные энергии, а лишь определенный дискретный ряд значений энергий). Если энергия теплового движения недостаточна, например, для возбуждения колебаний, то эти колебания не вносят своего вклада в теплоемкость (соответствующая степень свободы «замораживается» — к ней неприменим закон равнораспределения энергии). Этим объясняется, что теплоемкость 1 моль двухатомного газа — водорода — при комнатной температуре равна  $\frac{5}{2} R$  вместо  $\frac{7}{2} R$ . Аналогично можно объяснить уменьшение теплоемкости при низкой температуре («замораживаются» вращательные степени свободы) и увеличение при высокой («возбуждаются» колебательные степени свободы).

# Применение первого начала термодинамики к изопроцессам

## Изохорный процесс ( $V = \text{const}$ )



- График изохорного процесса (изохора) в координатах  $p, V$  - прямая, параллельная оси ординат, где процесс 1—2 есть изохорное нагревание, а 1—3 — изохорное охлаждение.
- При изохорном процессе газ **не совершает работы** над внешними телами, т. е.

- Вся та  **$\delta A = p dV = 0$**  увеличение его внутренней энергии:

- Тогда для произвольной массы газа получим:

$$\delta Q = dU$$

$$\delta Q = dU = \frac{m}{M} C_V dT$$

# Изобарный процесс ( $p = \text{const}$ )

График изобарного процесса (изобара) в координатах  $p, V$  изображается прямой, параллельной оси  $V$ . При изобарном процессе работа газа при увеличении объема от  $V_1$  до  $V_2$  равна

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

и определена площадью заштрихованного прямоугольника.

Если использовать уравнение Клапейрона — Менделеева для выбранных нами двух состояний, то

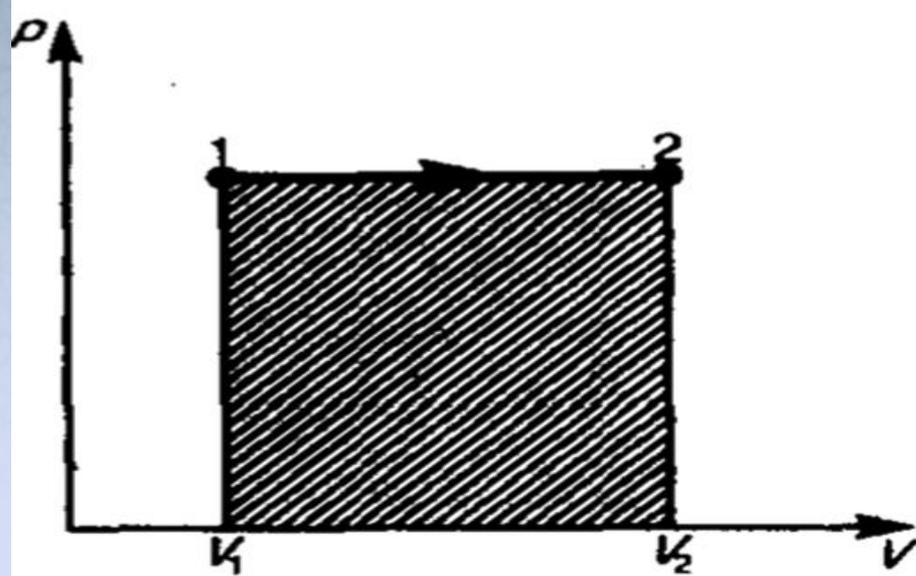
$$pV_1 = \frac{m}{M} RT_1$$

и

$$pV_2 = \frac{m}{M} RT_2$$

$$V_2 - V_1 = \frac{m R}{M p} (T_2 - T_1)$$

$$A = \frac{m}{M} R (T_2 - T_1)$$



Из этого выражения вытекает физический смысл молярной газовой постоянной  $R$ : если  $T_2 - T_1 = 1$  К, то для 1 моль газа  $R = A$ , т. е.  $R$  численно равна работе изобарного расширения 1 моль идеального газа при нагревании его на 1 К.

В изобарном процессе при сообщении газу массой  $m$  количества теплоты

$$\delta Q = \frac{m}{M} C_p dT$$

его внутренняя энергия возрастает на величину

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

# Изотермический процесс ( $T = \text{const}$ )

Изотермический процесс описывается законом Бойля—Мариотта:

$$pV = \text{const}$$

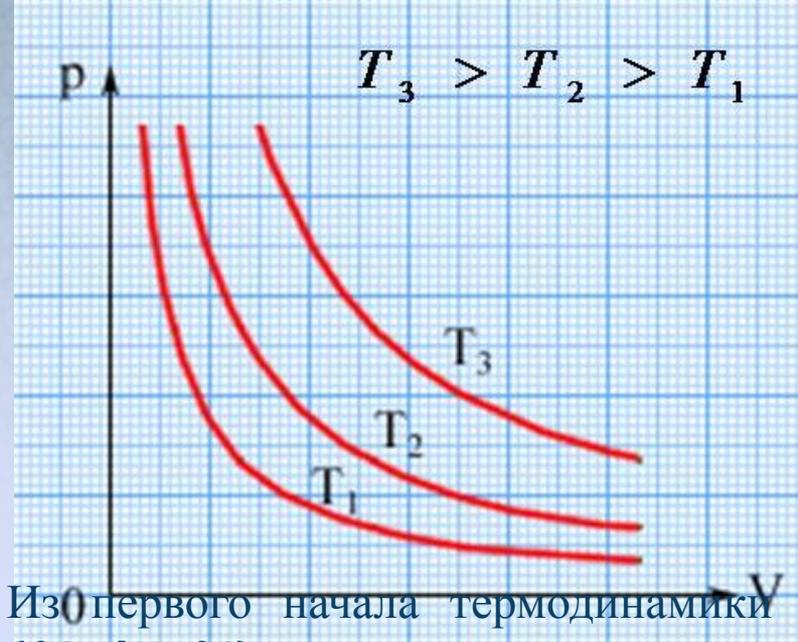
График изотермического процесса (изотерма) в координатах  $p, V$  представляет собой гиперболу, расположенную на диаграмме тем выше, чем выше температура, при которой происходит процесс.

Работа изотермического расширения газа:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{m}{M} RT \frac{dV}{V} = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{m}{M} RT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

идеального газа не изменяется:

$$dU = \frac{m}{M} C_V dT = 0,$$



Из первого начала термодинамики ( $\delta Q = dU + \delta A$ ) следует, что для изотермического процесса

$$\delta Q = \delta A$$

Все количество теплоты, сообщаемое газу, расходуется на совершение им работы против внешних сил:

$$Q = A = \frac{m}{M} RT \ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Чтобы при расширении газа температура не понижалась, к газу в течение изотермического процесса необходимо подводить количество теплоты, эквивалентное внешней работе расширения.

# Адиабатический процесс

- Адиабатическим называется процесс, при котором отсутствует теплообмен ( $\delta Q=0$ ) между системой и окружающей средой.
- К адиабатическим процессам можно отнести все быстропротекающие процессы (процесс распространения звука в среде, расширение и сжатие горючей смеси в цилиндрах, в холодильных установках и т. д.)
- Из первого начала термодинамики ( $\delta Q=dU+\delta A$ ) для адиабатического процесса следует, что  $\delta A = -dU$ , т. е. внешняя работа совершается за счет изменения внутренней энергии системы.

$$pdV = -\frac{m}{M} C_V dT.$$

Продифференцируем уравнение состояния для идеального газа:

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



$$pdV + Vdp = \frac{m}{M} RdT$$

$$\frac{pdV + Vdp}{pdV} = -\frac{R}{C_V} = -\frac{C_p - C_V}{C_V}$$

Разделив переменные и учитывая, что  $C_p/C_V = \gamma$ , найдем

$$dp/p = -\gamma dV/V$$

Интегрируя это уравнение в пределах от  $p_1$  до  $p_2$  и соответственно от  $V_1$  до  $V_2$ , а затем потенцируя, придем к выражению:

$$p_2/p_1 = (V_1/V_2)^\gamma$$



$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$$

Так как состояния 1 и 2 выбраны произвольно, то можно записать:

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

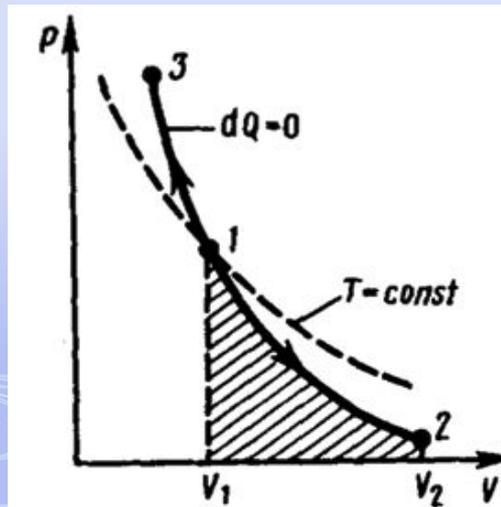
уравнение адиабатического процесса также уравнением Пуассона.

# Адиабатный процесс

График зависимости адиабатного процесса (адиабата) в координатах  $p, V$  изображается гиперболой. На рисунке видно, что адиабата ( $pV^\gamma = \text{const}$ ) более крута, чем изотерма ( $pV = \text{const}$ ). Это объясняется тем, что при адиабатическом сжатии 1—3 увеличение давления газа обусловлено не только уменьшением его объема, как при изотермическом сжатии, но и повышением температуры.

Работа, совершаемая газом в адиабатическом процессе:

$$\delta A = - \frac{m}{M} C_V dT.$$



Если газ адиабатически расширяется от объема  $V_1$  до  $V_2$ , то его температура уменьшается от  $T_1$  до  $T_2$  и **работа расширения** идеального газа

$$A = - \frac{m}{M} C_V \int_{T_1}^{T_2} dT = \frac{m}{M} C_V (T_1 - T_2)$$



$$A = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right] = \frac{RT_1}{\gamma - 1} \frac{m}{M} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right]$$

Работа, совершаемая газом при адиабатическом расширении 1—2 (определяется заштрихованной площадью), меньше, чем при изотермическом, т.к. при адиабатическом расширении происходит охлаждение газа, тогда как при изотермическом — температура поддерживается постоянной за счет притока извне эквивалентного количества теплоты.

# Политропные процессы

Рассмотренные изохорный, изобарный, изотермический и адиабатический процессы имеют общую особенность — они происходят при **постоянной теплоемкости**. В первых двух процессах теплоемкости соответственно равны  $C_V$  и  $C_p$ , в изотермическом процессе ( $dT=0$ ) теплоемкость равна  $\pm\infty$ , в адиабатическом ( $\delta Q=0$ ) теплоемкость равна нулю. Процесс, в котором теплоемкость остается **постоянной**, называется **политропным**.

График зависимости между параметрами состояния идеального газа при постоянной теплоемкости называется **политропой** (занимает промежуточное состояние между изотермой и адиабатой в координатах  $p, V$ ).

Исходя из первого начала термодинамики при условии постоянства теплоемкости ( $C=\text{const}$ ) можно вывести уравнение политропы:

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

где  $n=(C-C_p)/(C-C_V)$  — показатель политропы.

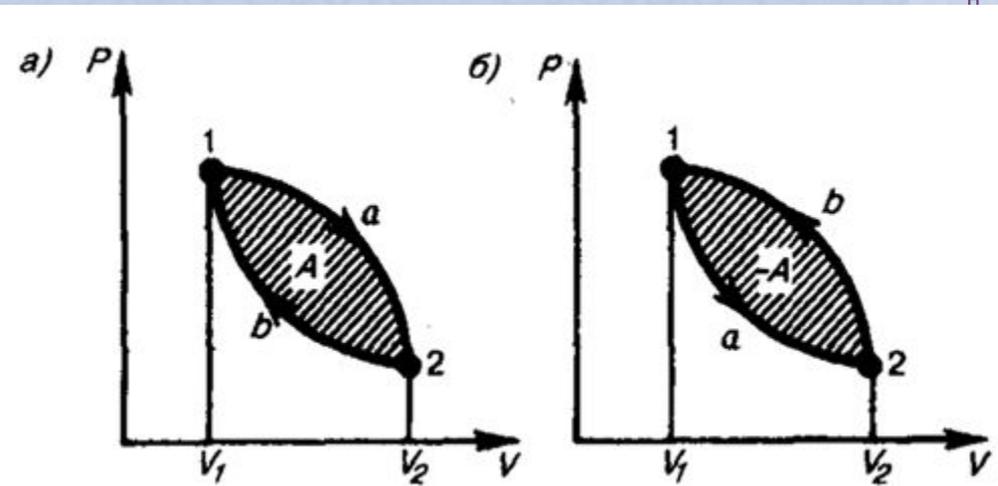
При  $C=0$ ,  $n=\gamma$  получается уравнение адиабаты;

при  $C = \infty$ ,  $n = 1$  — уравнение изотермы;

при  $C=C_p$ ,  $n=0$  — уравнение изобары;  
при  $C=C_V$ ,  $n=\pm\infty$  — уравнение изохоры.

Таким образом, все рассмотренные процессы являются частными случаями политропного процесса.

# Круговой процесс (цикл)



Круговым процессом (или циклом) называется процесс, при котором система, пройдя через ряд состояний, возвращается в исходное. На диаграмме процессов цикл изображается замкнутой кривой. Цикл, совершаемый идеальным газом, можно разбить на процессы расширения ( $1-2$ ) и сжатия ( $2-1$ ) газа. Работа расширения (определяется площадью фигуры  $1a2V_2V_11$ ) положительна ( $dV>0$ ), работа сжатия (определяется площадью фигуры  $2b1V_1V_22$ ) отрицательна ( $dV<0$ ). Следовательно, работа, совершаемая газом за цикл, определяется площадью, охватываемой замкнутой кривой.

Если за цикл совершается  $A>0$  (цикл протекает по часовой стрелке), то он называется **прямым** (рис. а), если за цикл совершается отрицательная работа  $A<0$  (цикл протекает против часовой стрелки), то он называется **обратным** (рис. б).

Прямой цикл используется в *тепловых двигателях* — периодически действующих двигателях, совершающих работу за счет полученной извне теплоты. Обратный цикл используется в *холодильных машинах* — периодически действующих установках, в которых за счет работы внешних сил теплота переносится к телу с более высокой температурой.

В результате кругового процесса система возвращается в исходное состояние и, следовательно, полное изменение внутренней энергии газа равно нулю  $=>$

Первое начало термодинамики для кругового процесса:

$$Q = \Delta U + A = A$$

## Термический коэффициент полезного действия для кругового процесса

Работа, совершаемая за цикл, равна количеству полученной извне теплоты. Однако в результате кругового процесса система может теплоту как получать, так и отдавать, ПОЭТОМУ

$$Q = Q_1 - Q_2,$$

где  $Q_1$  — количество теплоты, полученное системой,  $Q_2$  — количество теплоты, отданное системой. Поэтому

**термический коэффициент полезного действия для кругового процесса**

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

## Обратимые и необратимые процессы

Термодинамический процесс называется **обратимым**, если он может происходить как в прямом, так и в обратном направлении, причем если такой процесс происходит сначала в прямом, а затем в обратном направлении и система возвращается в исходное состояние, то в окружающей среде и в этой системе не происходит никаких изменений. Всякий процесс, не удовлетворяющий этим условиям, является **необратимым**.

Любой обратимый процесс является равновесным. Обратимость равновесного процесса, происходящего в системе, следует из того, что ее любое промежуточное состояние есть состояние термодинамического равновесия; для него «безразлично», идет процесс в прямом или обратном направлении. Реальные процессы сопровождаются диссипацией энергии. *Обратимые процессы — это идеализация реальных процессов.* Их рассмотрение важно по двум причинам: 1) многие процессы в природе и технике можно рассматривать как обратимые; 2) обратимые процессы являются наиболее экономичными; имеют максимальный термический коэффициент полезного действия, что позволяет указать пути повышения КПД реальных тепловых двигателей.

# Энтропия, ее статистическое толкование и связь с термодинамической вероятностью

- Понятие энтропии введено в 1865 г. Р. Клаузиусом. **Приведенное количество теплоты** - это отношение теплоты  $Q$ , полученной телом в изотермическом процессе, к температуре  $T$  теплоотдающего тела.
- Приведенное количество теплоты, сообщаемое телу на бесконечно малом участке процесса, равно  $\delta Q/T$ . Строгий теоретический анализ показывает, что приведенное количество теплоты, сообщаемое телу в любом обратимом круговом процессе, равно нулю:

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

- Из равенства нулю интеграла

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

- взятого по замкнутому контуру, следует, что подынтегральное выражение  $\delta Q/T$  есть полный дифференциал некоторой функции, которая определяется только состоянием системы и не зависит от пути, каким система пришла в это состояние. Таким образом,

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

- Функция, составленная из дифференциала которой является  $\delta Q/T$ , называется **энтропией** и обозначается  $S$ .

# Неравенство Клаузиуса

- Для обратимых процессов изменение энтропии  $\Delta S = 0$
- В термодинамике доказывается, что энтропия системы, совершающей необратимый цикл, возрастает:  $\Delta S > 0$
- Все сказанное выше относится только к замкнутым системам.
- **Неравенство Клаузиуса:**
- энтропия замкнутой системы  $\Delta S \geq 0$  не может либо возрасти (для необратимых процессов), либо остаться постоянной (для обратимых процессов).
- Если система совершает равновесный переход из состояния 1 в состояние 2, то изменение энтропии:

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{dU + \delta A}{T}$$

# Изменение энтропии в процессах идеального газа

$$dU = \frac{m}{M} C_V dT, \quad \delta A = p dV = \frac{m}{M} RT \frac{dV}{V},$$

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = S_2 - S_1 = \frac{m}{M} C_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + \frac{m}{M} R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V},$$

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = S_2 - S_1 = \frac{m}{M} \left( C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right),$$

т. е. изменение энтропии  $\Delta S_{1 \rightarrow 2}$  идеального газа при переходе его из состояния 1 в состояние 2 не зависит от вида процесса перехода  $1 \rightarrow 2$ .

Так как для адиабатического процесса  $\delta Q = 0$ , то  $\Delta S = 0$  и, следовательно,  $S = const$ , т. е. *адиабатический обратимый процесс протекает при постоянной энтропии*. Поэтому его часто называют *изоэнтропийным процессом*.

При *изотермическом процессе*

$$(T_1 = T_2): \Delta S = \frac{m}{M} R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

При *изохорном процессе*:

$$\Delta S = \frac{m}{M} C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Энтропия обладает свойством *аддитивности*.

# Формула Больцмана

- ▣ **Термодинамическая вероятность  $W$**  состояния системы — это число способов, которыми может быть реализовано данное состояние макроскопической системы, или число микросостояний, осуществляющих данное макросостояние (по определению,  $W \geq 1$ , т. е. термодинамическая вероятность не есть вероятность в математическом смысле (последняя  $\leq 1!$ )).
- ▣ Согласно Больцману, **энтропия** системы и **термодинамическая вероятность** связаны между собой следующим образом:  
$$S = k \ln W$$
- ▣ где  $k$  — постоянная Больцмана. Таким образом, энтропия определяется логарифмом числа микросостояний, с помощью которых может быть реализовано данное макросостояние.
- ▣ Энтропия - *мера вероятности* состояния термодинамической системы. Формула Больцмана позволяет дать энтропии следующее *статистическое* толкование: *энтропия является мерой неупорядоченности системы*. Чем больше число микросостояний, реализующих данное макросостояние, тем больше энтропия. В состоянии равновесия — наиболее вероятного состояния системы — число микросостояний максимально, при этом максимальна и энтропия.
- ▣ Так как реальные процессы необратимы, то можно утверждать, что все процессы в замкнутой системе ведут к увеличению ее энтропии — **принцип возрастания энтропии**.
- ▣ При статистическом толковании энтропии это означает, что процессы в замкнутой системе идут в направлении увеличения числа микросостояний, иными словами, от менее вероятных состояний к более вероятным, до тех пор пока вероятность состояния не станет максимальной.

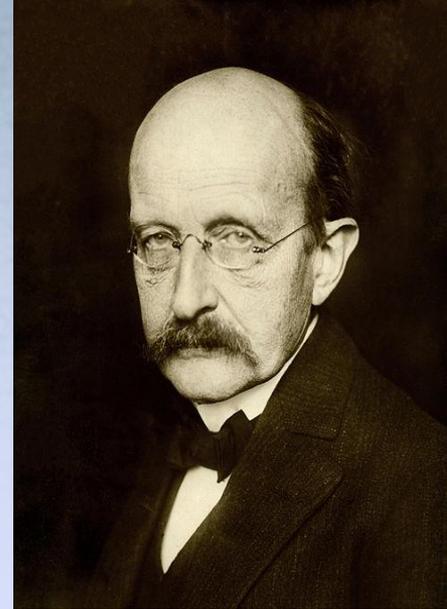
# Второе начало термодинамики

- Первое начало термодинамики, выражая закон сохранения и превращения энергии, не позволяет установить направление протекания термодинамических процессов.
- Второе начало термодинамики определяет направление протекания термодинамических процессов.
- Используя понятие энтропии и неравенство Клаузиуса, **второе начало термодинамики** можно сформулировать как **закон возрастания энтропии** замкнутой системы при необратимых процессах: *любой необратимый процесс в замкнутой системе происходит так, что энтропия системы при этом возрастает.*
- Краткая формулировка второго начала термодинамики: *в процессах, происходящих в замкнутой системе, энтропия не убывает.* Речь идет о замкнутых системах, так как в незамкнутых системах энтропия может вести себя любым образом.
- **Энтропия остается постоянной** в замкнутой системе только **при обратимых процессах. При необратимых процессах в замкнутой системе энтропия всегда возрастает.**
- Формула Больцмана позволяет объяснить постулируемое вторым началом термодинамики возрастание энтропии в замкнутой системе при необратимых процессах: *возрастание энтропии означает переход системы из менее вероятных в более вероятные состояния.* Формула Больцмана позволяет дать статистическое толкование второго начала термодинамики. Оно, являясь статистическим законом, описывает закономерности хаотического движения большого числа частиц, составляющих замкнутую систему.
- **Еще две формулировки второго начала термодинамики:**
- 1) **по Кельвину:** *невозможен круговой процесс, единственным результатом которого является превращение теплоты, полученной от нагревателя, в эквивалентную ей работу;*
- 2) **по Клаузиусу:** *невозможен круговой процесс, единственным результатом которого является передача теплоты от менее нагретого тела к более нагретому.*

# Третье начало термодинамики



**Вальтер Герман Нернст**  
(1864 - 1941) — немецкий химик, лауреат Нобелевской премии по химии (1920) «в признание его работ по термодинамике».



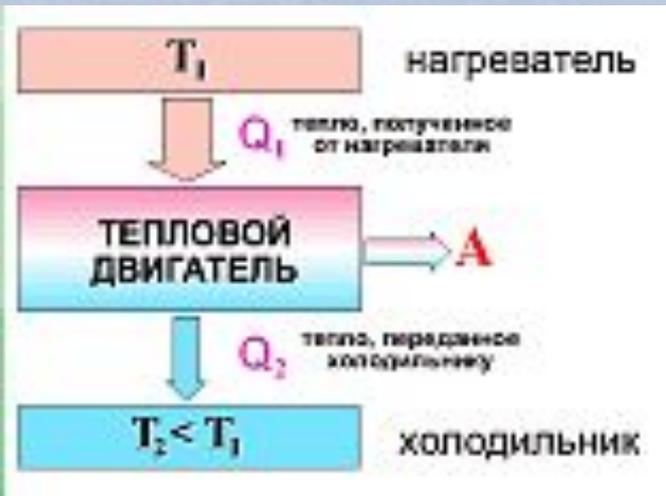
**Макс Карл Эрнст Людвиг Планк**  
(1858 — 1947) — немецкий физик-теоретик, основоположник квантовой физики, лауреат Нобелевской премии по химии (1918).

□ Первые два начала термодинамики дают недостаточно сведений о поведении термодинамических систем при нуле Кельвина. Они дополняются **третьим началом термодинамики**, или **теоремой Нернста — Планка**: *энтропия всех тел в состоянии равновесия стремится к нулю по мере приближения температуры к нулю Кельвина*:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

□ Так как энтропия определяется с точностью до аддитивной постоянной, то эту постоянную удобно взять равной нулю. Отметим, однако, что это произвольное допущение, поскольку энтропия по своей *сущности* всегда определяется с точностью до аддитивной постоянной. Из теоремы Нернста — Планка следует, что теплоемкости  $C_p$  и  $C_v$  при 0 К равны нулю.

# Тепловые двигатели



От термостата с более высокой температурой  $T_1$ , называемого **нагревателем**, за цикл отбирается количество теплоты  $Q_1$ , а термостату с более низкой температурой  $T_2$ , называемому **холодильником**, за цикл передается количество теплоты  $Q_2$ , при этом совершается работа  $A = Q_1 - Q_2$ .

□ Чтобы термический коэффициент полезного действия теплового двигателя был равен 1, необходимо выполнение условия  $Q_2 = 0$ , т. е. тепловой двигатель должен иметь один источник теплоты, а это невозможно. Так, французский физик и инженер **Н. Л. С. Карно (1796 — 1832)** показал, что для работы теплового двигателя необходимо не менее двух источников теплоты с различными температурами, иначе это противоречило бы второму началу термодинамики.



# Холодильные машины



Процесс, обратный происходящему в тепловом двигателе, используется в *холодильной машине*. Системой за цикл от термостата с более низкой температурой  $T_2$  отбирается количество теплоты  $Q_2$  и отдается термостату с более высокой температурой  $T_1$  количество теплоты  $Q_1$ .

Для кругового процесса  $Q = A$ , но, по условию,  $Q = Q_2 - Q_1 < 0$ , поэтому  $A < 0$  и  $Q_2 - Q_1 = -A$ , или  $Q_1 = Q_2 + A$ , т. е. количество теплоты  $Q_1$ , отданное системой источнику теплоты при более высокой температуре  $T_1$  больше количества теплоты  $Q_2$ , полученного от источника теплоты при более низкой температуре  $T_2$ , на величину работы, совершенной над системой.

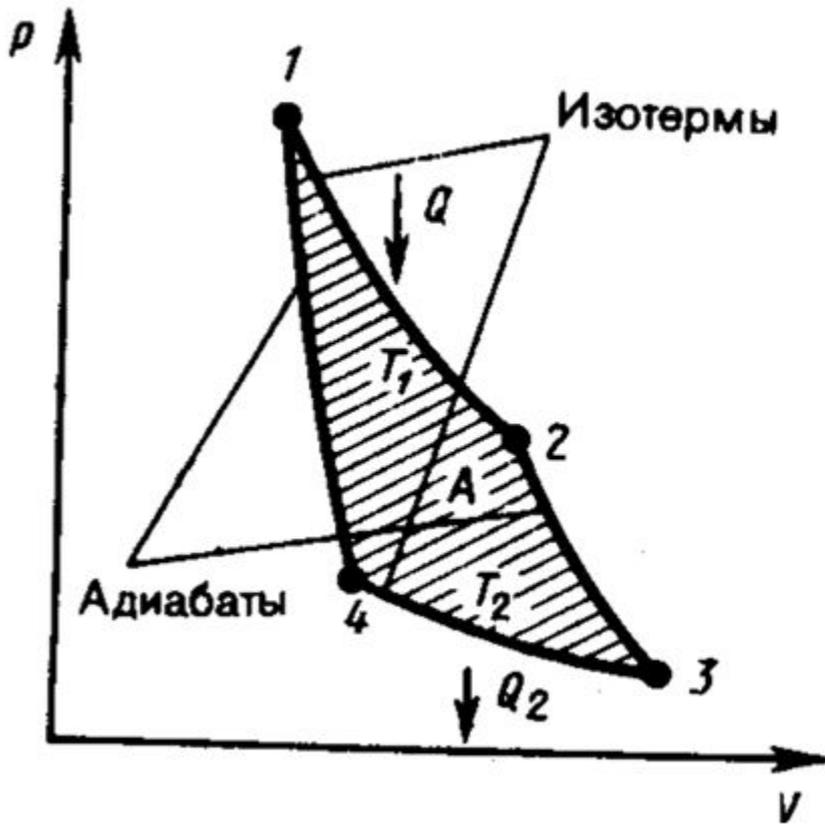
Следовательно, без совершения работы нельзя отбирать теплоту от менее нагретого тела и отдавать ее более нагретому. Это утверждение есть не что иное, как второе начало термодинамики в формулировке Клаузиуса.

Однако второе начало термодинамики не следует представлять так, что оно совсем запрещает переход теплоты от менее нагретого тела к более нагретому. Ведь именно такой переход осуществляется в холодильной машине. Но при этом надо помнить, что внешние силы совершают работу над системой, т. е. этот переход не является единственным результатом процесса.

# Теорема Карно

- Основываясь на втором начале термодинамики, Карно вывел теорему, носящую теперь его имя: из всех периодически действующих тепловых машин, имеющих одинаковые температуры нагревателей ( $T_1$ ) и холодильников ( $T_2$ ), наибольшим к. п. д. обладают обратимые машины; при этом к. п. д. обратимых машин, работающих при одинаковых температурах нагревателей ( $T_1$ ) и холодильников ( $T_2$ ), равны друг другу и не зависят от природы рабочего тела (тела, совершающего круговой процесс и обменивающегося энергией с другими телами), а определяются только температурами нагревателя и холодильника.

# Цикл Карно



Карно теоретически проанализировал обратимый наиболее экономичный цикл, состоящий из двух изотерм и двух адиабат. Его называют **циклом Карно**.

Рассмотрим *прямой цикл* Карно, где изотермические расширение и сжатие заданы соответственно кривыми **1—2** и **3—4**, а адиабатические расширение и сжатие — кривыми **2—3** и **4—1**. При изотермическом процессе  $U = \text{const}$ , поэтому количество теплоты  $Q_1$ , полученное газом от нагревателя, равно работе расширения  $A_{12}$ , совершаемой газом при переходе из состояния **1** в состояние **2**:

$$A_{12} = \frac{m}{M} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = Q_1.$$

При адиабатическом расширении **2—3** теплообмен с окружающей средой отсутствует и работа расширения  $A_{23}$  совершается за счет изменения внутренней энергии:

$$A_{23} = - \frac{m}{M} C_V (T_2 - T_1).$$

- Количество теплоты  $Q_2$ , отданное газом холодильнику при изотермическом сжатии, равно работе сжатия  $A_{34}$ :

$$A_{34} = \frac{m}{M} RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} = -Q_2.$$

- Работа адиабатического сжатия:

$$A_{41} = -\frac{m}{M} C_V (T_1 - T_2) = -A_{23}.$$

- Работа, совершаемая в результате кругового процесса:

$$A = A_{12} + A_{23} + A_{34} + A_{41} = Q_1 + A_{23} - Q_2 - A_{23} = Q_1 - Q_2$$

- Термический КПД цикла Карно:

$$\eta = A/Q_1 = (Q_1 - Q_2)/Q_1.$$

- Для адиабат 2—3 и 4—1

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}, \quad T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}$$



$$V_2/V_1 = V_3/V_4$$



$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{\frac{m}{M} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - \frac{m}{M} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{\frac{m}{M} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

- Для цикла Карно КПД определяется только температурами нагревателя и холодильника.

- ▣ **Обратный цикл Карно** положен в основу действия **тепловых насосов**. В отличие от холодильных машин тепловые насосы должны как можно больше тепловой энергии отдавать горячему телу, например системе отопления. Часть этой энергии отбирается от окружающей среды с более низкой температурой, а часть — получается за счет механической работы, производимой, например, компрессором.
- ▣ Теорема Карно послужила основанием для установления **термодинамической шкалы температур**.

$$T_2/T_1 = Q_2/Q_1$$

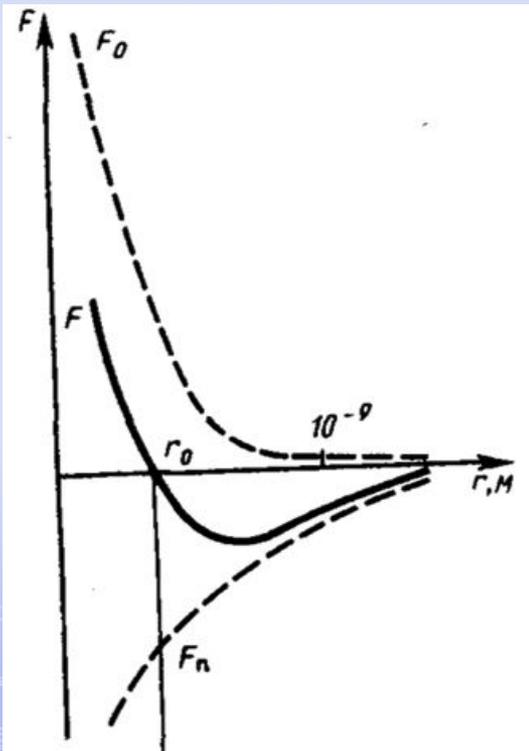
- ▣ Для сравнения температур  $T_1$  и  $T_2$  двух тел необходимо осуществить обратимый цикл Карно, в котором одно тело используется в качестве нагревателя, другое — холодильника. Видно, что отношение температур тел равно отношению отданного в этом цикле количества теплоты к полученному.
- ▣ Как видно из теоремы Карно, химический состав рабочего тела не влияет на результаты сравнения температур, поэтому такая термодинамическая шкала не связана со свойствами какого-то определенного термометрического тела. Необходимо отметить, что на практике таким образом сравнивать температуры трудно, так как реальные термодинамические процессы являются необратимыми.

# РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

□ Модель идеального газа, используемая в молекулярно-кинетической теории газов, позволяет описывать поведение разреженных реальных газов при достаточно высоких температурах и низких давлениях. При выводе уравнения состояния идеального газа размерами молекул и их взаимодействием друг с другом пренебрегают.

□ Повышение давления приводит к уменьшению среднего расстояния между молекулами, поэтому необходимо учитывать объем молекул и взаимодействие между ними.

□ При рассмотрении **реальных газов** — газов, свойства которых зависят от взаимодействия молекул, надо учитывать **силы межмолекулярного взаимодействия**. Они проявляются на расстояниях  $\leq 10^{-9}$  м и быстро убывают при увеличении расстояния между молекулами. Такие силы называются **короткодействующими**.



В XX в., по мере развития представлений о строении атома и квантовой механики, было выяснено, что между молекулами вещества одновременно действуют **силы притяжения и силы отталкивания**. На рисунке приведена качественная зависимость сил межмолекулярного взаимодействия от расстояния  $r$  между молекулами, где  $F_0$  и  $F_n$  — соответственно силы отталкивания и притяжения, а  $F$  — их результирующая. Силы отталкивания считаются *положительными*, а силы взаимного притяжения — *отрицательными*.

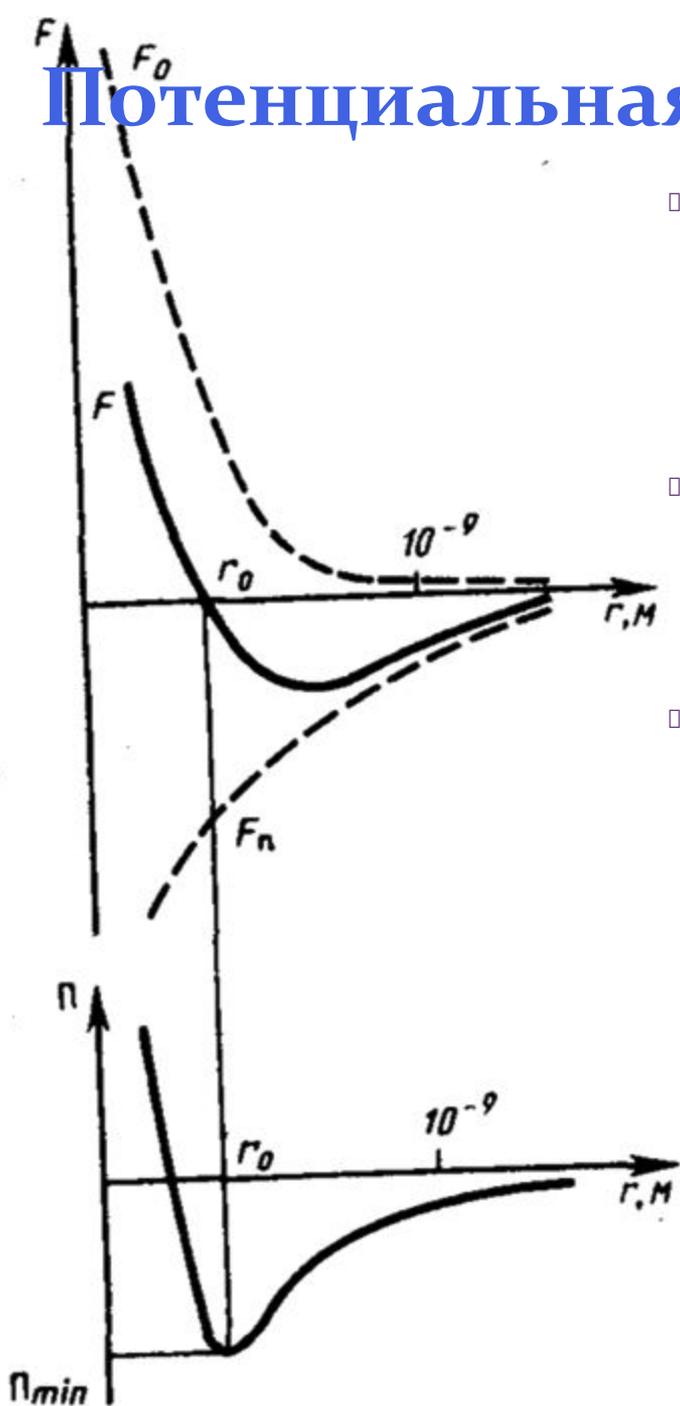
На расстоянии  $r=r_0$  результирующая сила  $F = 0$ , т.е. силы притяжения и отталкивания уравновешивают друг друга. Таким образом, расстояние  $r_0$  соответствует равновесному расстоянию между молекулами, на котором бы они находились в отсутствие теплового движения. При  $r < r_0$  преобладают силы отталкивания ( $F > 0$ ), при  $r > r_0$  — силы притяжения ( $F < 0$ ). На расстояниях  $r > 10^{-9}$  м межмолекулярные силы взаимодействия практически отсутствуют ( $F \rightarrow 0$ ).

# Потенциальная энергия взаимодействия

- Элементарная работа  $\delta A$  силы  $F$  при увеличении расстояния между молекулами на  $dr$  совершается за счет уменьшения взаимной потенциальной энергии молекул, т. е.

$$\delta A = Fdr = - d\Pi$$

- Из анализа качественной зависимости потенциальной энергии взаимодействия молекул от расстояния между ними следует, что если молекулы находятся друг от друга на расстоянии, на котором межмолекулярные силы взаимодействия не действуют ( $r \rightarrow \infty$ ), то  $\Pi = 0$ .
- При постепенном сближении молекул между, ними появляются силы притяжения ( $F < 0$ ), которые совершают положительную работу ( $\delta A = Fdr > 0$ ). Тогда потенциальная энергия взаимодействия уменьшается, достигая минимума при  $r = r_0$ . При  $r < r_0$  с уменьшением  $r$  силы отталкивания ( $F > 0$ ) резко возрастают и совершаемая против них работа отрицательна ( $\delta A = Fdr < 0$ ). Потенциальная энергия начинает резко возрастать и становится положительной. Из данной потенциальной кривой следует, что система из двух взаимодействующих молекул в состоянии устойчивого равновесия ( $r = r_0$ ) обладает минимальной потенциальной энергией.



# Критерии агрегатных состояний

- Критерием различных агрегатных состояний вещества является соотношение между величинами  $\Pi_{\min}$  и  $kT$ .
- $\Pi_{\min}$  определяет работу, которую нужно совершить против сил притяжения для того, чтобы разъединить молекулы, находящиеся в равновесии ( $r = r_0$ );  $kT$  определяет удвоенную среднюю энергию, приходящуюся на одну степень свободы хаотического (теплового) движения молекул.
- Если  $\Pi_{\min} \ll kT$ , то вещество находится в **газообразном** состоянии, так как интенсивное тепловое движение молекул препятствует соединению молекул, сблизившихся до расстояния  $r_0$ , т. е. вероятность образования агрегатов из молекул достаточно мала.
- Если  $\Pi_{\min} \gg kT$ , то вещество находится в **твердом** состоянии, так как молекулы, притягиваясь друг к другу, не могут удалиться на значительные расстояния и колеблются около положений равновесия, определяемого расстоянием  $r_0$ .
- Если  $\Pi_{\min} \approx kT$ , то вещество находится в **жидком** состоянии, так как в результате теплового движения молекулы перемещаются в пространстве, обмениваясь местами, но не расходясь на расстояние, превышающее  $r_0$ .
- Температура перехода из одного агрегатного состояния в другое зависит от значения  $\Pi_{\min}$  для данного вещества.

# Уравнение

# Ван-дер-Ваальса

Учитывая собственный объем молекул и силы межмолекулярного взаимодействия, голландский физик И. Ван-дер-Ваальс (1837—1923) вывел уравнение состояния реального газа, введя в уравнение Клапейрона — Менделеева введены две поправки.

## Учет собственного объема молекул

Наличие сил отталкивания, которые противодействуют проникновению в занятый молекулой объем других молекул, сводится к тому, что фактический свободный объем, в котором могут двигаться молекулы реального газа, будет не  $V_m$ , а  $V_m - b$ , где  $b$  — объем, занимаемый самими молекулами.

Объем  $b$  равен учетверенному собственному объему молекул.

## Учет притяжения молекул

Действие сил притяжения газа приводит к появлению дополнительного давления на газ, называемого *внутренним давлением*, обратно пропорционально квадрату молярного объема:

$$p' = a/V_m^2,$$

где  $a$  — постоянная Ван-дер-Ваальса, характеризующая силы межмолекулярного притяжения,  $V_m$  — молярный объем.

Уравнение Ван-дер-Ваальса для 1 моль газа (уравнение состояния реальных газов):

$$(p + a/V_m^2)(V_m - b) = RT$$

Уравнение Ван-дер-Ваальса для произвольного количества вещества  $\nu$  газа с учетом того, что  $V = \nu V_m$

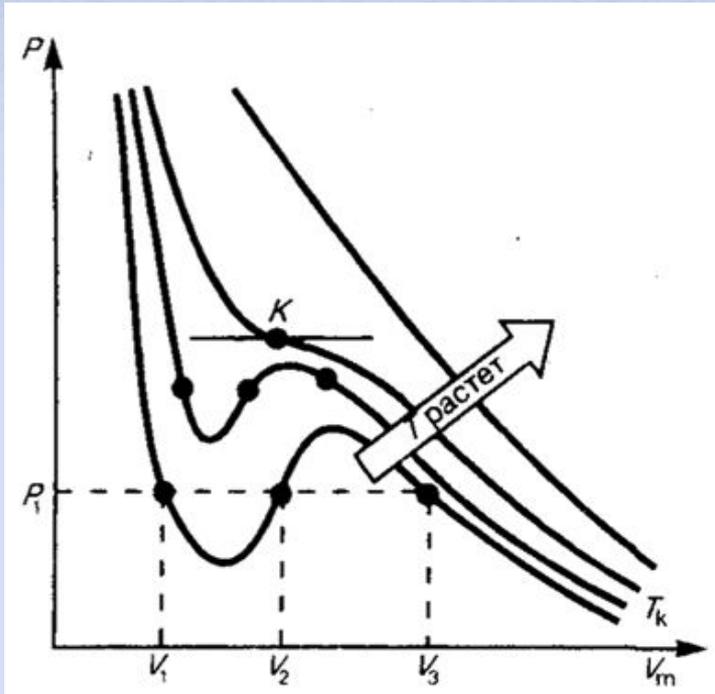
$$(p + \nu^2 a/V^2)(V/\nu - b) = RT$$

или

$$(p + \nu^2 a/V^2)(V - \nu b) = \nu RT$$

где поправки  $a$  и  $b$  — постоянные для каждого газа величины, определяемые опытным путем (записываются уравнения Ван-дер-Ваальса для двух известных из опыта состояний газа и решаются относительно  $a$  и  $b$ ).

# Изотермы Ван-дер-Ваальса



□ **Изотермы Ван-дер-Ваальса** — кривые зависимости  $p$  от  $V_m$  при заданных  $T$ , определяемые уравнением Ван-дер-Ваальса для 1 моль газа. Эти кривые (рассматриваются для четырех различных температур) имеют довольно своеобразный характер. При высоких температурах ( $T > T_k$ ) изотерма реального газа отличается от изотермы идеального газа только некоторым искажением ее формы, оставаясь монотонно спадающей кривой. При некоторой температуре  $T_k$  на изотерме имеется лишь одна точка перегиба  $K$ .

□ Эта **изотерма** называется **критической**, соответствующая ей температура  $T_k$  — **критической температурой**; точка перегиба  $K$  называется **критической точкой**; в этой точке касательная к ней параллельна оси абсцисс. Соответствующие этой точке **объем  $V_k$**  и **давление  $p_k$**  называются также **критическими**. Состояние с критическими параметрами  $(p_k, V_k, T_k)$  называется **критическим состоянием**. При низких температурах ( $T < T_k$ ) изотермы имеют волнообразный участок, сначала монотонно опускаясь вниз, затем монотонно поднимаясь вверх и снова монотонно опускаясь.

# Анализ изотерм Ван-дер-Ваальса

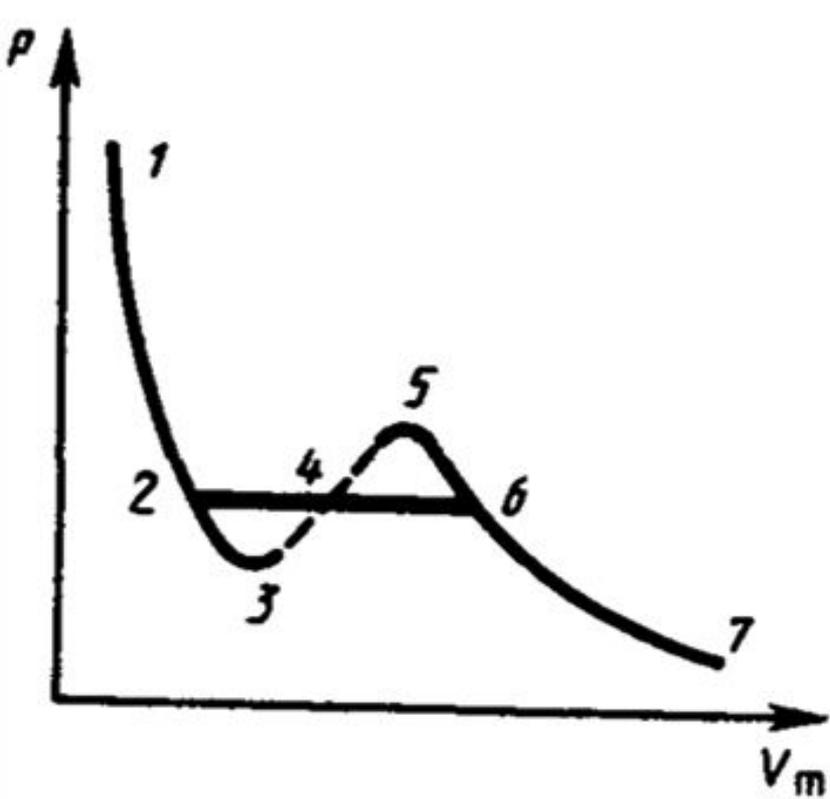
Выясним характер изотерм.

Уравнение Ван-дер-Ваальса запишем следующим образом:

$$pV_m^3 - (RT + pb)V_m^2 + aV_m - ab = 0$$

Уравнение при заданных  $p$  и  $T$  является уравнением третьей степени относительно  $V_m$ ; следовательно, оно может иметь либо три вещественных корня, либо один вещественный и два мнимых, причем физический смысл имеют лишь вещественные положительные корни.

Поэтому первому случаю соответствуют изотермы при низких температурах (три значения объема газа  $V_1$ ,  $V_2$  и  $V_3$  отвечают (символ «m» для простоты опускаем) одному значению давления  $p_1$ ), второму случаю — изотермы при высоких температурах.



Рассматривая различные участки изотермы при  $T < T_k$ , видим, что на участках 1—3 и 5—7 при уменьшении объема  $V_m$  давление  $p$  возрастает. На участке 3—5 сжатие вещества приводит к уменьшению давления; практика же показывает, что такие состояния в природе не осуществляются.

Наличие участка 3—5 означает, что при постепенном изменении объема вещество не может оставаться все время в виде однородной среды; в некоторый момент должно наступить скачкообразное изменение состояния и распад вещества на две фазы.

Таким образом, истинная изотерма будет иметь вид ломаной линии 7—6—2—1.

Часть 6—7 отвечает газообразному состоянию, а часть 2—1 — жидкому. В состояниях, соответствующих горизонтальному участку изотермы 6—2, наблюдается равновесие жидкой и газообразной фаз вещества. Вещество в газообразном состоянии при температуре ниже критической называется **паром**, а **пар**, находящийся в равновесии со своей жидкостью, называется **насыщенным**.

Данные выводы, следующие из анализа уравнения Ван-дер-Ваальса, были подтверждены опытами ирландского ученого Т. Эндрюса (1813—1885), изучавшего изотермическое сжатие углекислого газа.

Для нахождения критических параметров подставим их значения в уравнение

$$pV_m^3 - (RT + pb)V_m^2 + aV_m - ab = 0$$

и запишем

$$p_k V^3 - (RT_k + p_k b)V^2 + aV - ab = 0 \dots(1)$$

Поскольку в критической точке все три корня совпадают и равны  $V_k$ , уравнение приводится к виду

$$p_k (V - V_k)^3 = 0$$

или

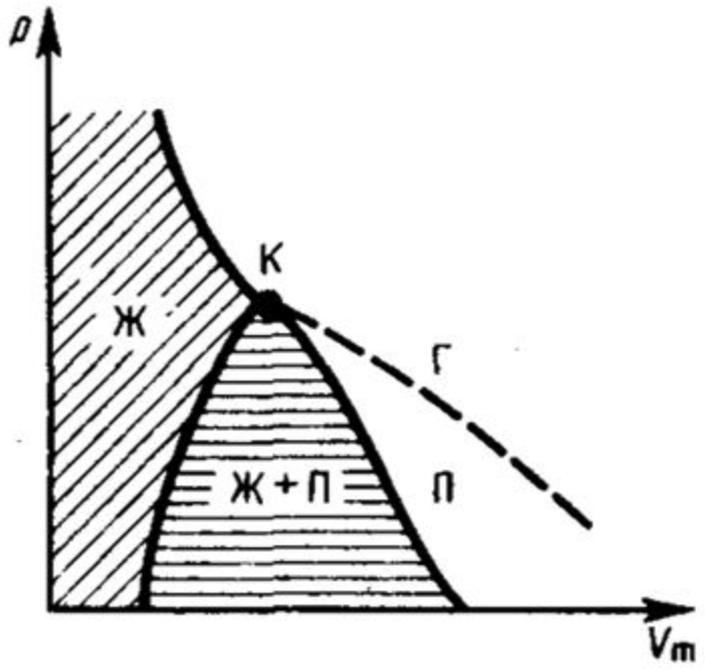
$$p_k V^3 - 3p_k V_k V^2 + 3p_k V_k^2 V - p_k V_k^3 = 0 \dots(2)$$

Так как уравнения (1) и (2) тождественны, то в них должны быть равны и коэффициенты при неизвестных соответствующих степеней. Поэтому можно записать

$$p_k V_k = ab, \quad 3p_k V_k^2 = a, \quad 3p_k V_k = RT_k + p_k b$$

$$V_k = 3b, \quad p_k = a/27b^2, \quad T_k = 8a/27Rb$$





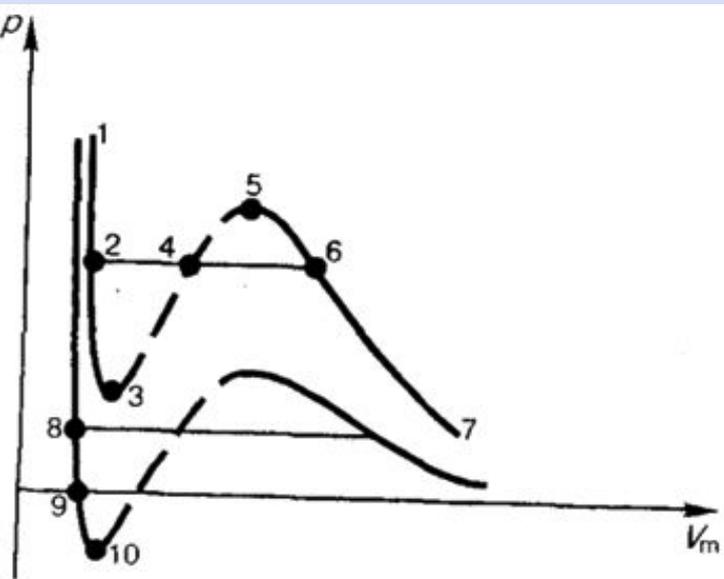
Если через крайние точки горизонтальных участков семейства изотерм провести линию, то получится колоколообразная кривая, ограничивающая область двухфазных состояний вещества. Эта кривая и критическая изотерма делят диаграмму  $p, V_m$  под изотермой на три области: под колоколообразной кривой располагается область двухфазных состояний (жидкость и насыщенный пар), слева от нее находится область жидкого состояния, а справа — область пара.

Пар отличается от остальных газообразных состояний тем, что при изотермическом сжатии претерпевает процесс сжижения. Газ же при температуре выше критической не может быть превращен в жидкость ни при каком давлении.

□

Сравнивая изотерму Ван-дер-Ваальса с изотермой Эндрюса (верхняя кривая), видим, что последняя имеет прямолинейный участок 2—6, соответствующий двухфазным состояниям вещества. Правда, при некоторых условиях могут быть реализованы состояния, изображаемые участками ван-дер-ваальсовой изотермы 5—6 и 2—3. Эти неустойчивые состояния называются **метастабильными**. Участок 2—3 изображает **перегретую жидкость**, 5—6 — **пересыщенный пар**. Обе фазы ограниченно устойчивы.

При достаточно низких температурах изотерма пересекает ось  $V_m$ , переходя в область отрицательных давлений (нижняя кривая). Вещество под отрицательным давлением находится в состоянии растяжения. При некоторых условиях такие состояния также реализуются. Участок 8—9 на нижней изотерме соответствует **перегретой жидкости**, участок 9—10 — **растянутой жидкости**.



# Внутренняя энергия реального газа

Потенциальная энергия реального газа обусловлена только силами притяжения между молекулами. Наличие сил притяжения приводит к возникновению внутреннего давления на газ:

$$\delta A = p' dV_m = \delta \Pi \quad \longrightarrow \quad p' = a/V_m^2 \quad \longrightarrow \quad \delta \Pi = (a/V_m^2) dV \quad \longrightarrow \quad \Pi = -a/V_m$$

Знак «-» означает, что молекулярные силы, создающие внутреннее давление  $p'$ , являются силами притяжения. Учитывая оба слагаемых, получим, что внутренняя энергия 1 моль реального газа

$$U_m = C_v T - a/V_m \text{ растет с повышением температуры и увеличением объема.}$$

Если газ расширяется без теплообмена с окружающей средой (адиабатический процесс, т. е.  $\delta Q=0$ ) и не совершает внешней работы (расширение газа в вакуум, т. е.  $\delta A=0$ ), то на основании первого начала термодинамики ( $\delta Q = (U_2 - U_1) + \delta A$ ) получим, что  $U_1 = U_2$

при адиабатном расширении без совершения внешней работы внутренняя энергия газа не изменяется.

$$U_1 = C_v T_1 - a/V_1, \quad U_2 = C_v T_2 - a/V_2 \quad \longrightarrow \quad T_1 - T_2 = \frac{a}{C_v} \left( \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right).$$

Так как  $V_2 > V_1$ , то  $T_1 > T_2$ , т. е. реальный газ при адиабатическом расширении в вакуум охлаждается. При адиабатном сжатии в вакуум реальный газ нагревается.

## УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

$$pV = \nu N_A kT$$

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

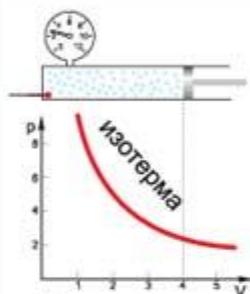
$R$ -молярная газовая постоянная

$$R = kN_A$$

$$R = 8,31 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$$

## ИЗОПРОЦЕССЫ

## Изотермический процесс

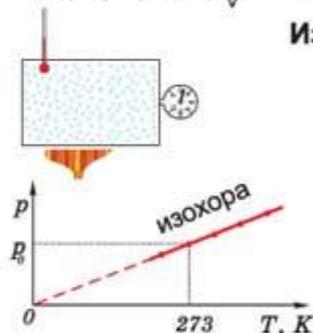


$$T = \text{const}$$

$$pV = \text{const}$$

- закон Бойля-  
Мариотта

## Изохорный процесс



$$V = \text{const}$$

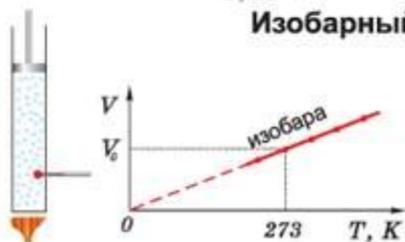
$$\frac{p}{T} = \text{const}$$

$$p = p_0 \alpha T$$

-закон Шарля

$$\alpha = 1/273,15 \text{ К}^{-1}$$

## Изобарный процесс



$$p = \text{const}$$

$$\frac{V}{T} = \text{const}$$

$$V = V_0 \alpha T$$

-закон  
Гей-Люссака

$$\alpha = 1/273,15 \text{ К}^{-1}$$