



Молекулярная физика.  
Лекция 04 (07)

24 марта 2021

Идеальный газ. Теплоемкость.  
Термодинамика. Энтропия

Лектор: доцент НИЯУ МИФИ,  
Андрей Станиславович ОЛЬЧАК



## Уравнение состояния идеального газа

Основное уравнение МКТ:  $P = nkT$

Оно-же - уравнение Менделеева-Клапейрона:

$$PV = nkTV = \nu RT = (M/\mu)RT$$

где  $R = kN_A = 8,3 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$  - универсальная газовая постоянная

Температура – мера средней кинетической энергии движения молекул

$T = \Theta/k$  - абсолютная температура, измеряемая в градусах Кельвина [K];  $\Theta$  - термодинамическая температура, измеряемая в Джоулях;  $k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ Дж/К}$

$$\langle E_k \rangle = m \langle v^2 \rangle / 2 = 3\Theta / 2m = 3kT/2$$



# Число степеней свободы и способов накопления энергии многоатомной молекулы

<b>Молекула</b>	<b>жесткая</b> $i = n_{\text{пост}} + n_{\text{колеб}}$	<b>упругая</b> $i = n_{\text{пост}} + n_{\text{вращ}} + 2n_{\text{колеб}}$
<b>Линейная</b> } 	$i = 3_{\text{пост}} + 2_{\text{вращ}} = 5$	$n_{\text{колеб}} = 3N - 5$ $i = 6N - 5$
<b>Нелинейная</b> } 	$i = 3_{\text{пост}} + 3_{\text{вращ}} = 6$	$n_{\text{колеб}} = 3N - 6$ $i = 6(N - 1)$



**Основное допущение статистической термодинамики:**  
огромное число хаотических соударений и обменов энергией между молекулами приводит к равномерному ее распределению по всем возможным степеням свободы (способам накопления энергии)  
причем на каждый способ приходится энергия, равная  $kT/2$

Средняя энергия одной молекулы

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

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

Колебательные степени свободы учитываются дважды, поскольку колебательному движению соответствует как кинетическая, так и потенциальная энергии



## Равнораспределение энергии по степеням свободы

На каждую «степень свободы»  $i$  приходится энергия  $kT/2$

Средняя энергия одной молекулы:  $\langle \varepsilon \rangle = \frac{i}{2} kT$

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

При нормальных температурах для одноатомного идеального газа  $i = 3$ , для двухатомного  $i = 5$

Внутренняя энергия одного моля «идеального» газа (когда можно пренебречь потенциальной энергией взаимодействия молекул)

$$U_m = \langle \varepsilon \rangle N_A = \frac{i}{2} k N_A T = \frac{i}{2} RT$$

Внутренняя энергия произвольного количества идеального газа:

$$U = i\nu RT/2$$



Чтобы нагреть тело массы  $m$  от температуры  $T_1$  до температуры  $T_1 + dT$  надо передать ему количество теплоты

$$dQ = C m dT > 0$$

При охлаждении тело отдает то же количество теплоты ( $dQ < 0$ ).

$C = dQ/mdT$  - удельная теплоемкость тела, т.е. количество теплоты, (Дж) которое получает (или отдает) 1 кг вещества при нагревании (или охлаждении) на 1 К  $[C] = [ \text{Дж/кг} \cdot \text{К} ]$

$C_\mu = \mu dQ/mdT$  - молярная теплоемкость тела, т.е. количество теплоты, (Дж) которое получает (или отдает) 1 моль вещества при нагревании (или охлаждении) на 1 К  $[C_\mu] = [ \text{Дж/моль} \cdot \text{К} ]$



$$dQ = dU + dA_{\text{газа}} = i\nu R dT/2 + PdV$$

$$c_{\mu} = dQ/\nu dT = iR/2 + PdV/\nu dT;$$

$$\text{УМК: } PV = \nu RT \Rightarrow$$

Изотермический процесс:  $T = \text{const.}; dU = 0; dQ = PdV = 0$

$$c_{\mu T} = dQ/\nu dT = \infty$$

Изохорный процесс:  $V = \text{const.}; dA = 0; dU = dQ$

$$c_{\mu V} = dU/\nu dT = iR/2$$

Изобарный процесс:  $P = \text{const.}; dA = PdV = \nu R dT$

$$c_{\mu P} = iR/2 + R = (i+2)R/2$$

Адиабатный процесс:  $dQ = 0$  (теплоизолированная система)

$$c_{\mu Q} = dQ/\nu dT = 0$$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{i+2}{i} \quad \text{показатель адиабаты}$$



# Теплоемкость идеального газа



Молекула	Характер связи	Число степеней свободы			$i$	$C_V$	$C_P$	$\gamma$
		поступат	вращат.	колебат.				
Одноатомная	—	3	—	—	3	$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$	1,67
Двухатомная	Жесткая	3	2	—	5	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$	1,40
Двухатомная	Упругая	3	2	1+1	7	$\frac{7}{2}R$	$\frac{9}{2}R$	1,29
С числом атомов три и более	Жесткая	3	3	—	6	$\frac{6}{2}R$	$\frac{8}{2}R$	1,33



# Уравнение адиабаты для идеального газа



## Уравнение адиабаты для идеального газа



Адиабатическим называется процесс, который происходит без теплообмена с окружающей средой

$$dQ = dU + dA_{\text{газа}} = i\nu R dT/2 + PdV = 0$$

$$PV = \nu RT \Rightarrow P = \nu RT/V$$

$$i\nu R dT/2 + \nu RT dV/V = 0 \Rightarrow dT/T + 2dV/iV = 0 \Rightarrow$$

$$\ln T + (2/i)\ln V = \ln(TV^{2/i}) = \text{Const}$$

$$TV^{2/i} = \text{Const}$$

$$\gamma = (i+2)/i = 1 + 2/i \Rightarrow 2/i = \gamma - 1$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}$$



## Уравнение адиабаты для идеального газа



Адиабатическим называется процесс, который происходит без теплообмена с окружающей средой

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}$$

уравнение адиабаты идеального газа в переменных  $T$  и  $V$

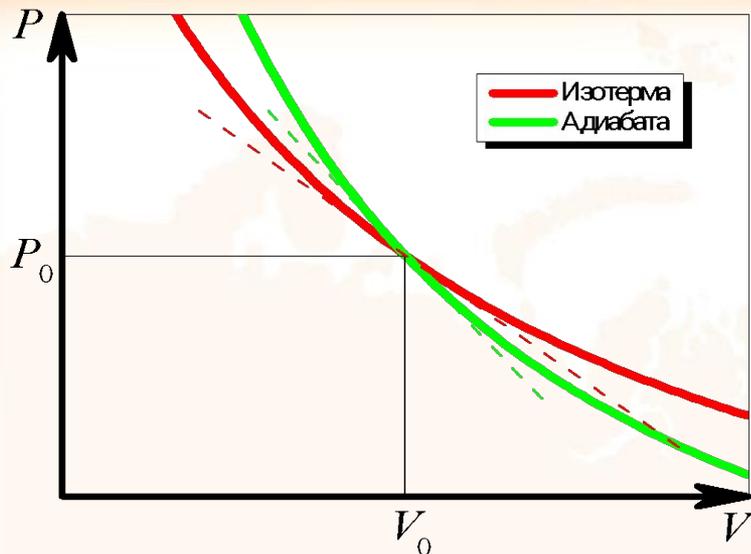
$$T = \frac{pV}{\nu R}$$

уравнение адиабаты идеального газа в переменных  $p$  и  $V$  – уравнение Пуассона

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

$$T^{\gamma} V^{1-\gamma} = \text{Const}$$

уравнение адиабаты идеального газа в переменных  $p$  и  $T$  – уравнение Пуассона



$$pV^\gamma = const$$

$$P\gamma V^{\gamma-1}dV + V^\gamma dp = 0$$

$$\frac{dp}{dV} = -\gamma \frac{p}{V}$$

уравнение изотермы идеального газа

$$pV = const$$

$$PdV + Vdp = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{dp}{dV} = -\frac{p}{V}$$



# Уравнение политропы для идеального газа



## Политропный процесс



Во всех изо-процессах теплоемкость остается постоянной и равной численной константе, умноженной на универсальную газовую

постоянную  $R$ .  $C_{\mu}/R = Const$

Также остается постоянной комбинация параметров  $PV^n = Const$ ,

где число  $n$  называется показателем политропы.

Процесс	Теплоемкость $c_{\mu}/R$	Постоянная политропы $n$
Изохорный	$i/2$	$V = const = P^0 V \Rightarrow (P^0 V)^{1/0} = PV^{\infty} \Rightarrow n = \infty$
Изобарный	$i/2 + 1$	$P = Const = PV^0 \Rightarrow n = 0$
Изотермический	$\infty$	$PV = \nu RT = Const \Rightarrow n = 1$
Адиабатический	$0$	$PV^{\gamma} = Const \Rightarrow n = \gamma$

Процессы, где остаются постоянными  $C_{\mu}/R$  и  $PV^n$  называются **политропными**.



## Политропный процесс



Политропный процесс = процесс, протекающий с постоянной теплоемкостью. Убедимся, что процесс, в котором  $PV^n = Const$ , будет иметь постоянную теплоемкость при любом значении  $n$ ,  
Связь показателя политропы  $n$  и теплоемкости. .

$$c_{\mu}(n) = dQ/dT = R(i/2 + 1/(1-n)) = c_V - R/(n-1)$$

Проверим:

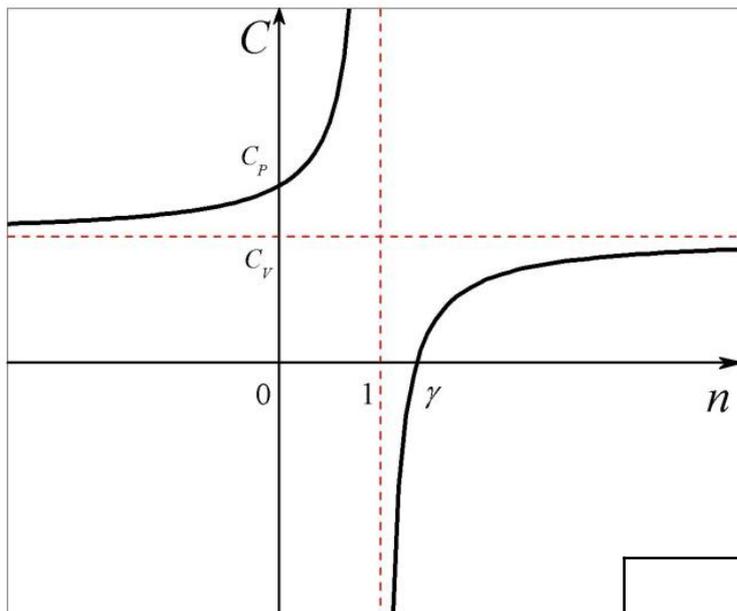
$$n = 1 \text{ (изотерма)} \Rightarrow c_n = R(i/2 + 1/(1-1)) \rightarrow \infty$$

$$n = \gamma = 1 + 2/i \text{ (адиабата)} \Rightarrow c_n = R(i/2 + i/2) = 0$$

$$n = 0 \text{ (изобара)} \Rightarrow c_n = R(i/2 + 1)$$

$$n = \infty \text{ (изохора)} \Rightarrow c_n = Ri/2$$

Все результаты - правильные!:



$$C(n) = C_V - \frac{R}{n - 1}$$

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

$$C_V = iR/2$$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{i + 2}{i}$$

$n$	$k=C/R$	Процесс
0	$\gamma = (i+2)/i$	Изобарный
1	$\infty$	Изотермический
$\gamma$	0	Адиабатический
$\pm \infty$	$i/2$	Изохорный



$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

$$pV^n = p_1V_1^n = p_2V_2^n \quad \Rightarrow \quad p = \frac{p_1V_1^n}{V^n} \quad \Rightarrow \quad A_{12} = p_1V_1^n \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^n}$$

$$n \neq 1$$

$$\int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^n} = \frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{V_1^{n-1}} - \frac{1}{V_2^{n-1}} \right)$$

$$A_{12} = \frac{p_1V_1}{n-1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \right]$$

$$p_1V_1 = \nu RT_1 \quad \Rightarrow \quad A_{12} = \frac{\nu RT_1}{n-1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \right]$$



при адиабатическом

процессе:

$$A_{12} = \frac{\nu RT_1}{\gamma - 1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right]$$

при изотермическом

процессе:

$$A_{12} = \nu RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

при изобарном процессе:

$$A_{12} = p(V_2 - V_1)$$

при изохорном процессе:

$$dV = 0 \Rightarrow A_{12} = 0$$

$$A_{12} = p_1 V_1^n \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^n} \quad p_1 V_1 = \nu RT_1$$

$$A_{12} = \frac{\nu RT_1}{n - 1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \right]$$

$n$	$C$	Процесс
0	$C_p$	Изобарный
1	$\infty$	Изотермический
$\gamma$	0	Адиабатический
$\pm \infty$	$C_v$	Изохорный



## Энтропия в термодинамике



ВСПОМНИМ!

Газы в макроскопических количествах состоят из огромного числа молекул. Для практического описания состояний газов, близких к идеальному, используется всего несколько усредненных макро-параметров:

$V$  [ $\text{м}^3$ ] – объем

$M$  [кг] - масса;  $\rho$  [ $\text{кг}/\text{м}^3$ ] =  $M/V$  – плотность вещества

$P$  [ $\text{Н}/\text{м}^2$ ] – давление

$T$  [К] – температура

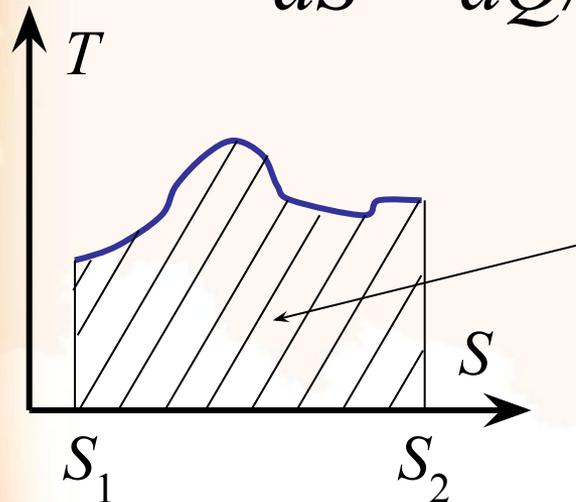
$\mu$  [г/моль] – молярная масса;  $\nu$  [моль] =  $M/\mu$  = количество вещества

$S$  – энтропия – что это такое?



Энтропия появилась в термодинамике для характеристики не состояний, а процессов: если в процессе система получает теплоту  $dQ$  при температуре  $T$ , то приращением энтропии системы называют отношение

$$dS = dQ/T \text{ [Джс/К]}:$$



$$Q = \int_{S_1}^{S_2} T(S) dS$$

$$TdS = dQ = dU + dA = (ivR/2)dT + PdV$$



## Энтропия в термодинамике



$$dS = dQ/T = dU/T + dA/T = (i\nu R/2)dT/T + PdV/T$$

В расчете на **один моль** вещества приращение энтропии составляет:

$$\begin{aligned} dS &= (iR/2)(dT/T) + (P/T)dV = (iR/2)(dT/T) + (R/V)dV = \\ &= (iR/2)(dT/T) + R(dV/V) = Rd(\ln T^{i/2} V) \Rightarrow \end{aligned}$$

$$S = R \ln(T^{i/2} V) + Const = C_V \ln T + R \ln V + Const$$

Энтропия как параметр состояния определяется в термодинамике с точностью до постоянной (подобно потенциальной энергии в механике).

Для произвольного количества вещества

$$S = \nu R \ln(T^{i/2} V) + Const = \nu (C_V \ln T + R \ln V) + Const$$

“Энтропия аддитивна, подобно внутренней энергии системы.



## Энтропия в термодинамике



Уравнение состояния идеального газа  $PV = \nu RT$  позволяет переписать выражение для энтропии через разные параметры

$$S = \nu R \ln(T^{i/2} V) + Const = \nu (C_V \ln T + R \ln V) + Const$$

$$S = \nu R \ln(T^{(i+2)/2} / P) + Const = \nu (C_P \ln T - R \ln P) + Const$$

$$S = \nu R \ln(P^{i/2} V^{(i+2)/2}) + Const = \nu (C_P \ln V + C_V \ln P) + Const$$

Зачем нужна (чем полезна) энтропия в термодинамике?

- Энтропия характеризует степень беспорядка в термодинамической системе
- Энтропия помогла красиво построить теорию тепловых машин
- Энтропия помогает разобраться в отличиях обратимых и необратимых процессов в термодинамике
- В статистической физике выявляется глубокий физический смысл понятия энтропии, по сей день обсуждаемый

“



Математически энтропия, как правило, выражается функцией двух параметров  $S(T, V)$ , или  $S(T, P)$ , или  $S(P, V)$

Поскольку  $U = \nu R T / 2$ , энтропию можно выразить, например, через объем  $V$  и внутреннюю энергию  $U$

$$S(V, T) = \nu R \ln V + \nu C_V \ln T + \text{Const} \Rightarrow$$

$$S(V, U) = \nu R \ln V + \nu C_V \ln U + \text{Const}' ; \text{Const}' = \text{Const} + \nu C_V \ln(\nu R / 2)$$

Математически дифференциал от любой функции любых двух переменных

$$df(x, y) = (df/dx)_y dx + (df/dy)_x dy$$

Полный дифференциал энтропии как функции внутренней энергии и объема:

$$S = S(U, V) \Rightarrow$$

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V dU + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_U dV$$



Полный дифференциал энтропии как функции внутренней энергии и объема:

$$S = S(U, V) \Rightarrow dS = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V dU + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_U dV$$

По определению энтропии и из первого начала термодинамики следует:

$$dS = dQ/T = dU/T + PdV/T$$

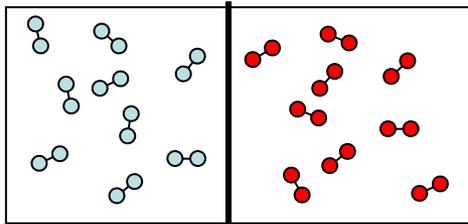
Сравнивая два дифференциала, находим:

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V \quad p = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_U$$



ПРИМЕР: теплообмен между двумя частями теплоизолированного сосуда

$$T_1 < T_2$$



$$S = S_1(U_1) + S_2(U_2)$$

$$dS = \frac{dS_1}{dU_1} dU_1 + \frac{dS_2}{dU_2} dU_2 = dU_1/T_1 + dU_2/T_2$$

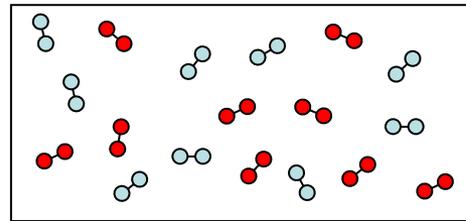
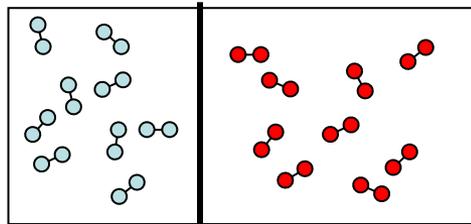
$$U = U_1 + U_2 = \text{const} \Rightarrow dU_1 = -dU_2 \Rightarrow dS = dU_1 \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) > 0$$

Если  $T_2 > T_1$  то  $dU_1 > 0$ .

Тепло (внутренняя энергия) передается от более нагретого газа к менее нагретому. При этом общая энтропия системы возрастает



ЕЩЕ ПРИМЕР: Смешивание разных газов в теплоизолированном сосуде



$$T_1 = T_2, \quad \nu_1 = \nu_2$$

$$\Delta S = ?$$

$$V_1$$

$$V_2$$

$$V_1 + V_2$$

$$Q = 0, \quad A = 0 \Rightarrow \Delta U = 0, \quad T = \text{const}$$

$$S = \nu(C_V \ln T + R \ln V) \Rightarrow$$

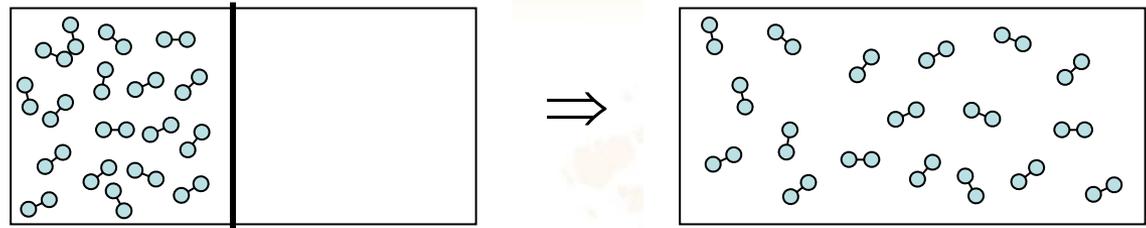
$$\Delta S = 2R \ln(V_1 + V_2) - R \ln V_1 - R \ln V_2 = R \ln \frac{(V_1 + V_2)^2}{V_1 V_2} > 0$$

**Ничего не изменилось –  $\nu$ ,  $V$ ,  $T$ ,  $P$  – все остается прежним, НО(!) – возрос беспорядок и энтропия системы**  
**Энтропия – мера беспорядка! ...**



И ЕЩЕ ПРИМЕР:

Расширение идеального газа в пустоту в теплоизолированном сосуде.



$$d'Q = 0, \quad V \text{ растёт} \Rightarrow S \text{ растёт} \Rightarrow dS > 0 \Rightarrow \boxed{dS > \frac{d'Q}{T}}$$

Для необратимых процессов всегда

$$\boxed{dS \geq \frac{d'Q}{T}}$$

$$\boxed{TdS \geq pdV + dU}$$

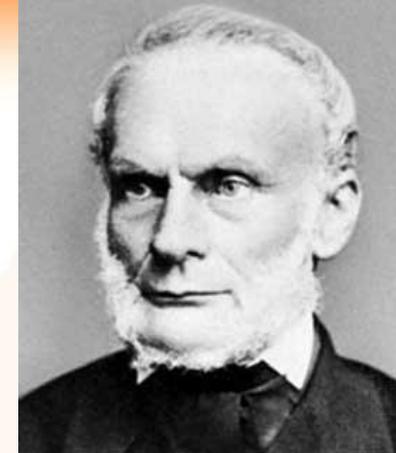
Неравенство Клаузиуса – для циклических процессов

$$\oint \frac{d'Q}{T} \leq \oint dS = 0 \Rightarrow \boxed{\oint \frac{d'Q}{T} \leq 0}$$

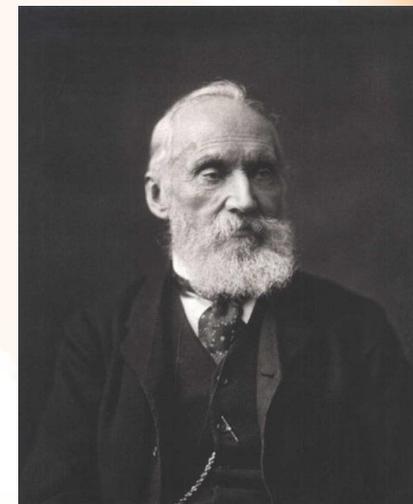


При любых процессах в изолированной системе её энтропия не убывает. СЛЕДСТВИЯ:

1. Нельзя осуществить процесс, *единственным конечным результатом* которого будет переход теплоты от менее нагретого тела к более нагретому (Р. Клаузиус, 1850).
2. Нельзя осуществить процесс, *единственным конечным результатом* которого будет превращение некоторого количества теплоты полностью в работу (Лорд Кельвин, 1851).



Р. Клаузиус



Лорд Кельвин (У. Томсон)



## Второй закон термодинамики



Предоставленная сама себе, система ВСЕГДА переходит из более упорядоченного в менее упорядоченное (и оттого более вероятное) состояние. При этом энтропия системы возрастает. **Самое вероятное состояние – равновесное, с максимальной энтропией**

В ЧАСТНОСТИ: При контакте двух тел, теплота ВСЕГДА переходит от более нагретого тела к менее нагретому, приводя тела в тепловое равновесие.

Первый закон термодинамики (**закон сохранения энергии**) отражает общность механики и термодинамики.

Второй закон термодинамики отражает РАЗНИЦУ механики и термодинамики.

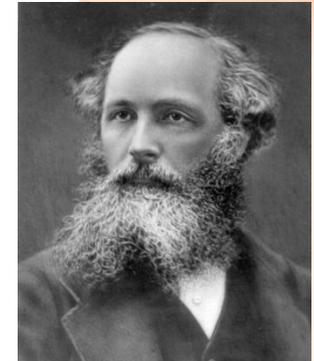
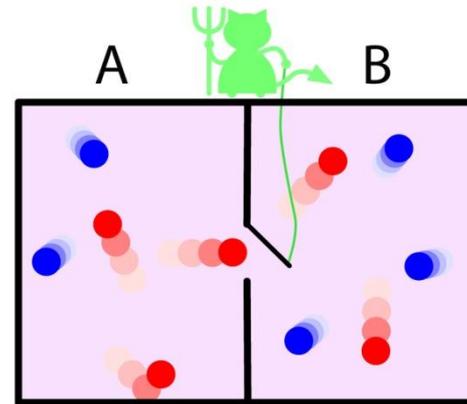


Первый закон термодинамики (закон сохранения энергии) – запрещает возможность извлечения энергии из ничего. Вечный двигатель первого рода (работающий без источников энергии) НЕ ВОЗМОЖЕН

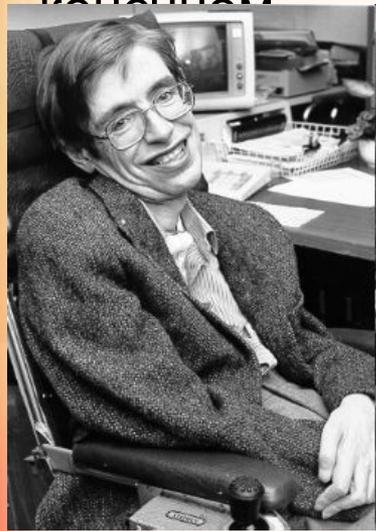
Второй закон термодинамики запрещает возможность существования и вечного двигателя второго рода, который превращал бы в работу ВСЁ тепло, извлекаемое из окружающих тел (КПД=100%).



**Демон Максвелла** сортирует «горячие» и «холодные» молекулы, что позволяет нагреть правую часть сосуда и охладить левую без дополнительного подвода энергии к системе. Энтропия системы в начальном состоянии больше, чем в



*James Clerk Maxwell, 1831-79*



*«Неизбежное увеличение беспорядка (энтропии) с течением времени – это одно из определений т. н. «стрелы времени», т. е. возможности отличить прошлое от будущего, определить направление времени»*

*(Stephen Hawking. 1942-2016)*

**Энтропия – это до сих пор таинственно...**

**Энтропия – это таинственно и «круто»!**



# Тепловые машины



Тепловая машина (двигатель) = устройство, совершающее механическую работу за счёт теплоты, получаемой от внешних источников.

Тепловой машине нужно рабочее вещество (газ или жидкость), которое совершает термодинамический цикл: (нагревание>расширение>охлаждение>сжатие).

При нагревании рабочему веществу сообщается теплота  $Q_1$ .

При охлаждении часть теплоты  $Q_2$  отбирается . .

По закону сохранения энергии, рабочее вещество способно совершить работу  $A = Q_1 - Q_2$ . Коэффициентом полезного действия (К.П.Д. =  $\eta$ )

тепловой машины называется отношение полезной работы  $A$  к

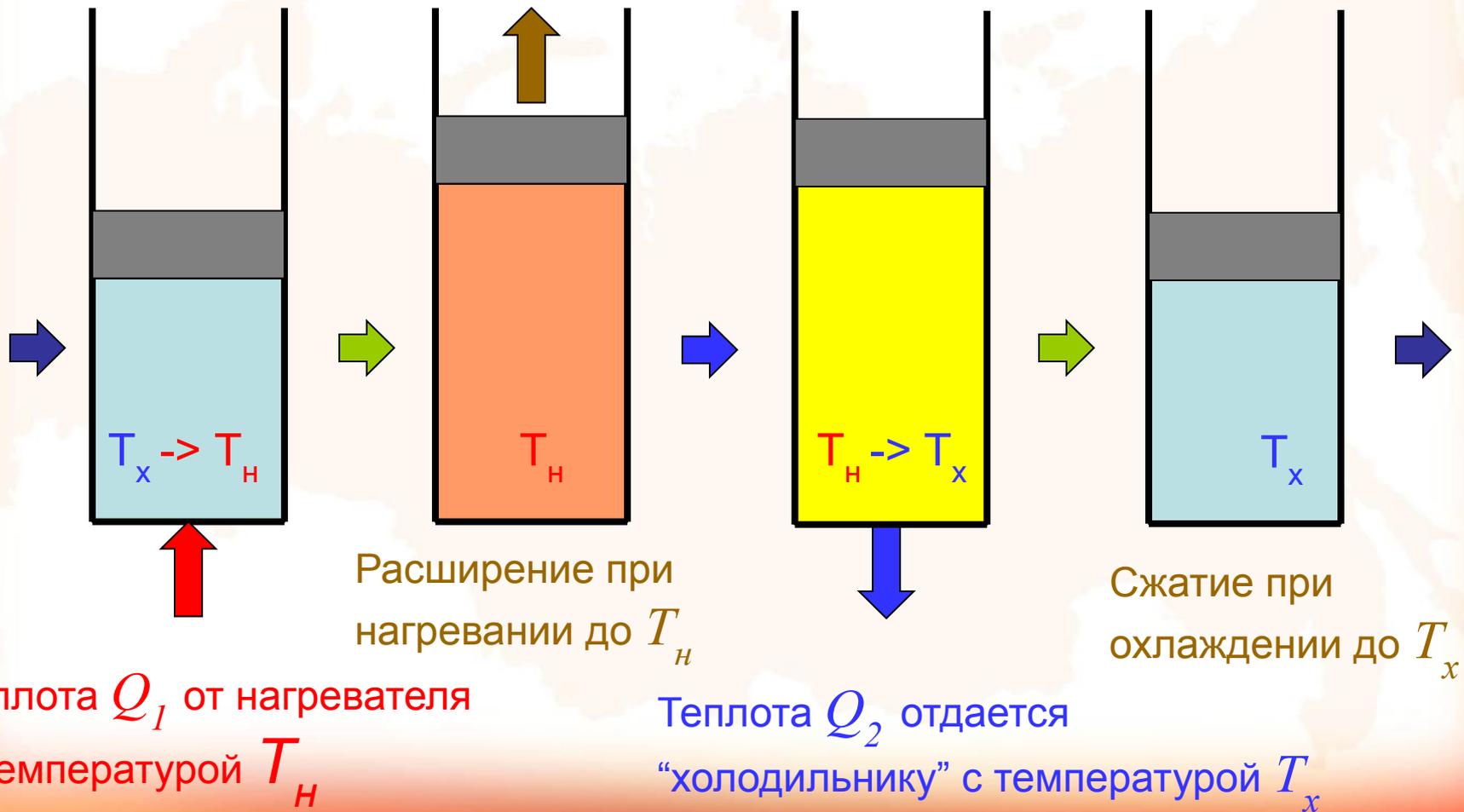
затраченной энергии  $Q_1$ : 
$$\eta = A/Q_1 = (Q_1 - Q_2)/Q_1$$



Цикл работы теплового двигателя.

$$\text{Работа } A = Q_1 - Q_2$$

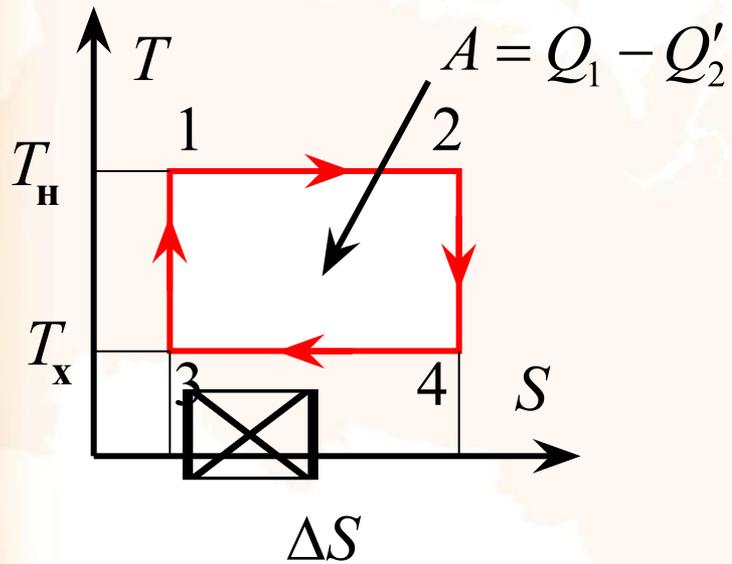
$$\text{КПД: } \eta = A/Q_1 = (Q_1 - Q_2)/Q_1 < 1$$





**Цикл Карно** – это обратимый цикл, состоящий из двух изотерм и двух изоэнтроп (адиабат).

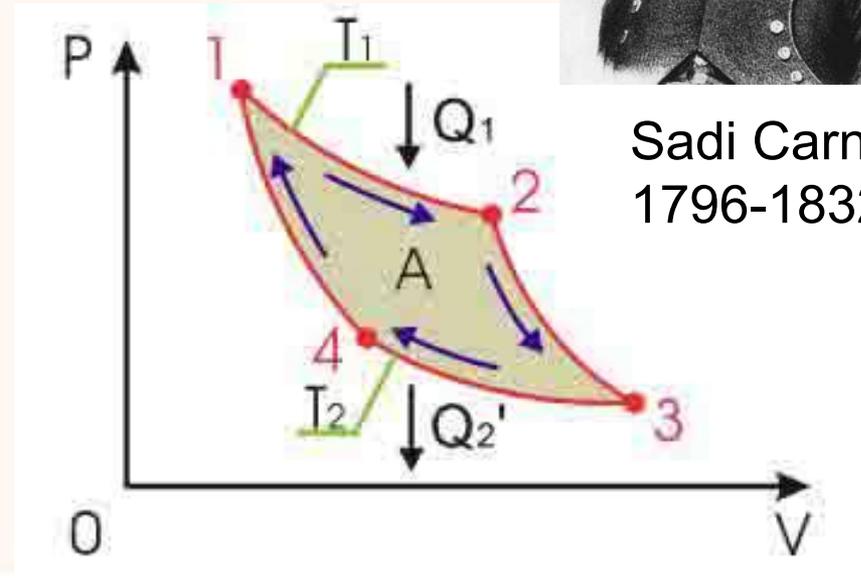
$$dS = dQ/T = 0$$



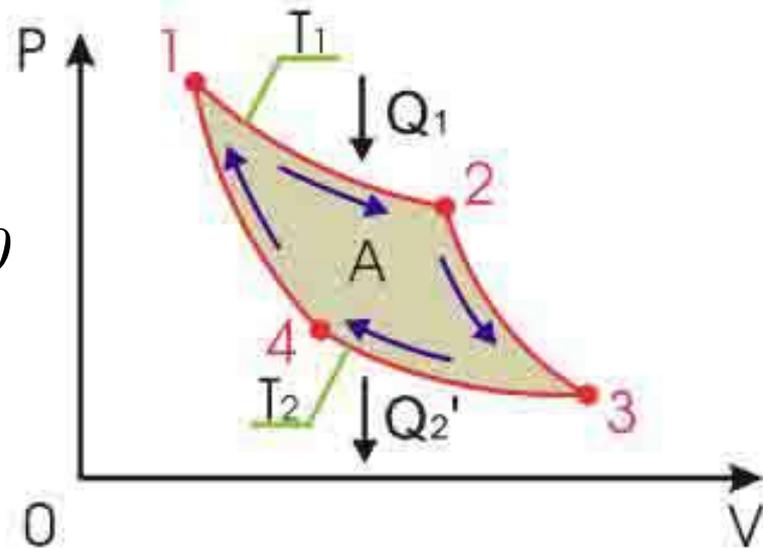
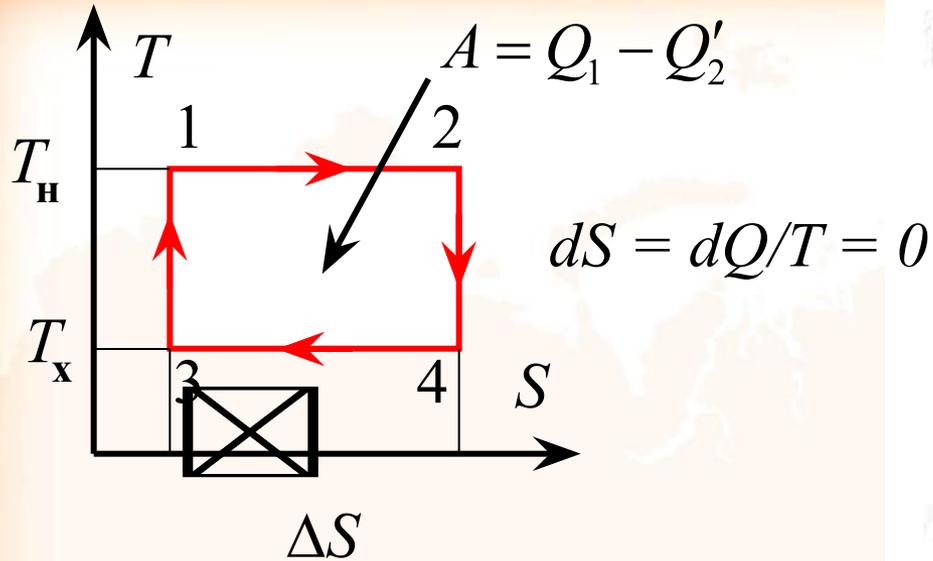
Цикл Карно в переменных  $T, S$   
1-2 и 3-4 – изотермы, 2-3  
и 3-4 – адиабаты



Sadi Carnot  
1796-1832



Цикл Карно идеального газа

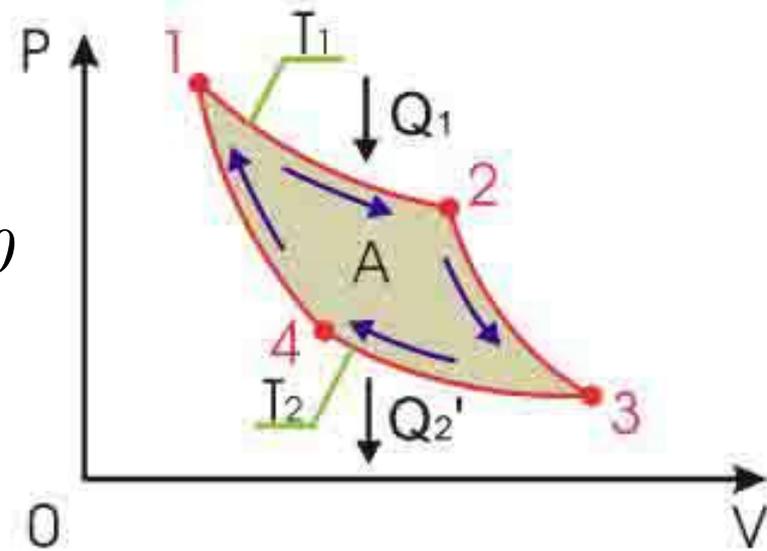
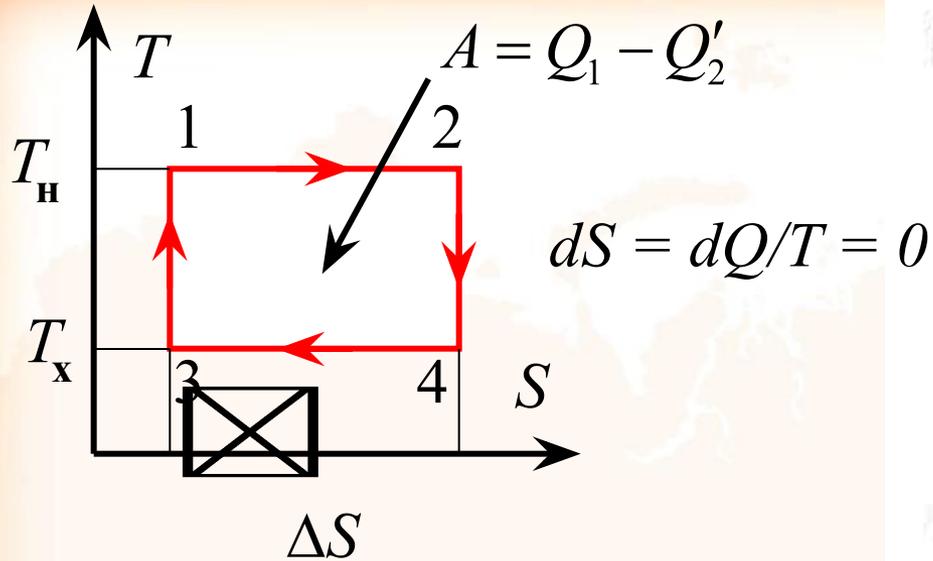


**Теорема Карно** ( $\approx 1824$ ). К.П.Д. тепловых машин, использующих цикл Карно рабочего вещества, максимален и не зависит от природы рабочего вещества и конструкции машины. Его величина равна

$$\eta = 1 - \frac{T_X}{T_H}$$

Найдем КПД:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2'}{Q_1} = 1 - \frac{T_X \Delta S}{T_H \Delta S} = 1 - \frac{T_X}{T_H}$$



**Теорема Карно** ( $\approx 1824$ ). К.П.Д. тепловых машин, использующих цикл Карно рабочего вещества, максимален. **Как доказать это?**

**Простейший способ:** при фиксированной температуре нагревателя и холодильника, при заданных значениях начального и конечного состояний – максимально возможная работа (площадь внутри графика процесса) – если процесс занимает все пространство между указанными пределами. – (прямоугольник на диаграмме ST)



**Более формальный способ:** применим неравенство Клаузиуса)

$$0 > \oint \frac{d'Q}{T} = \int_1 \frac{d'Q_1}{T} - \int_2 \frac{d'Q_2}{T} \geq \int_1 \frac{d'Q_1}{T_H} - \int_1 \frac{d'Q_2}{T_X} = \frac{Q_1}{T_H} - \frac{Q_2}{T_X}$$

Здесь 1 – полученная за цикл теплота; 2 – отданная за цикл теплота.

$$\Rightarrow \frac{Q_1}{T} < \frac{Q_2}{T} \Rightarrow \frac{T}{T} < \frac{Q_2}{Q_1}$$

$$\Rightarrow 1 - \frac{T}{T_X} > 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$



# Основы молекулярной и статистической физики

## Лекция 04

**Спасибо за внимание!**