

ЛЕКЦИЯ № 12. Термодинамика.

ВОПРОСЫ

34. Термодинамика. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории.

35. Первое начало термодинамики и его применение к изопроцессам.
Уравнение Пуассона.

Работа в политропическом процессе.

36. Статистическая система и статистический ансамбль.
Статистический вес.

Вопрос № 34.

Термодинамика.

Основное уравнение молекулярно-кинетической теории.

Термодинамическая температура.

Предварительные сведения

Статистическая физика – раздел физики, посвящённый изучению свойств макроскопических тел, исходя из свойств образующих тело частиц и взаимодействий между НИМИ.

Термодинамика изучает свойства
макроскопических тел и
протекающие в них процессы, не
вдаваясь в микроскопическую
природу тел.

Макроскопическое тело – тело,
состоящее из большого числа
частиц.

Статистическая система – система
из большого числа частиц.

Статистический ансамбль – система
из большого числа статистических
систем с одинаковыми
макропараметрами.

Элементы термодинамики

Термодинамическая система – совокупность макроскопических тел, которые могут обмениваться энергией между собой и с внешней средой.

Здесь не описывают систему через каждую частицу, а характеризуют её через параметры состояния: температуру, давление, объём, плотность, массу и т.д.

Если система не обменивается энергией с внешней средой, то она называется замкнутой или изолированной.

Неравновесное состояние – состояние, в котором хотя бы один из параметров не имеет определённого значения.

Тепловое равновесие – равенство температур всех частей системы.

Равновесное состояние – состояние в котором все параметры состояния имеют определённые значения, не изменяющиеся с течением времени.

Термодинамический процесс – переход системы из одного состояния в другое.

Квазистатический процесс – бесконечно медленный процесс, состоящий из последовательности равновесных состояний.

Физические величины:

Количество вещества (ν) – число молей;

Моль - количество вещества, содержащее число Авогадро частиц ($N_A = 6,02213 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹);

Объём (V , м³);

Давление (p , Па);

Температура (T , Кельвин).

Статистическая физика описывает каждую частицу для описания всей системы, если частиц N , то получим $N * (3_{\text{коорд}} + 3_{\text{скор}} + 3_{\text{вращ}})$ уравнений. Например, в 1 см^3 воздуха при $t = 20^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении содержится порядка $3 * 10^{19}$ молекул. Следовательно, для описания этой системы необходимо $27 * 10^{19}$ уравнений.

Термодинамика же оперирует средними значениями, которые выражаются в параметрах состояния: объём (V , м³), давление (p , Па), температура (T , К). При огромном числе частиц не будет заметной разницы для каких-либо частиц в скорости или расположении.

Уравнение состояния – это соотношение, определяющее связь между параметрами состояния какого-либо тела.

Идеальный газ – газ, взаимодействием между молекулами которого можно пренебречь (справедливо, когда расстояния между молекулами много больше размеров самих молекул).

Уравнение состояния идеального
газа
(уравнение Менделеева-Клапейрона)

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

$R = k * N_A = 8,31 \text{ Дж/моль*К}$ –
универсальная газовая постоянная,
 $k = 1,38 * 10^{-23} \text{ Дж/К}$ – постоянная
Больцмана.

Если использовать концентрацию
($n = N/V$), то можно записать
уравнение состояния в следующем
виде
 $p = nkT$.

Температура – количественная характеристика внутренней энергии тела. Эта энергия не относится к механической энергии.

$$E_0 = \frac{3}{2} kT = \frac{m_0 v_{\text{ср.кв.}}^2}{2}$$

$v_{\text{ср.кв.}}$ – средне квадратичная скорость молекулы, m_0 – масса молекулы.

С учётом этого выражения можно получить основное уравнение молекулярно-кинетической теории

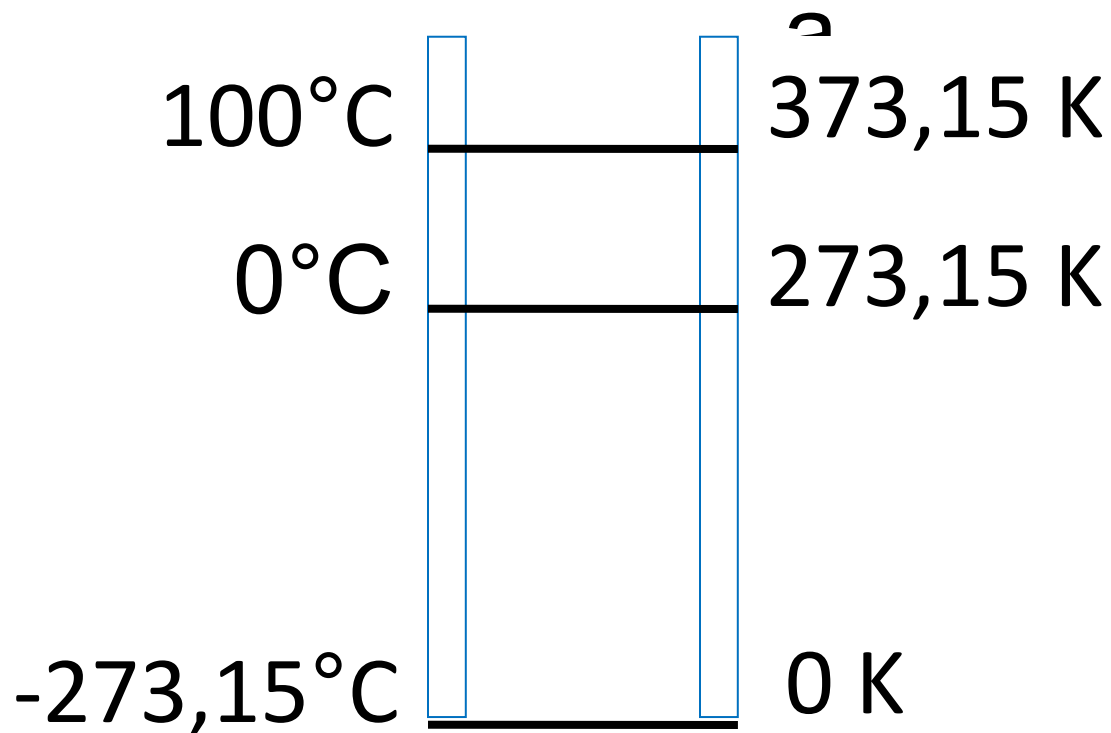
$$p = \frac{1}{3} n m_0 v_{\text{ср.кв.}}^2$$

Температуру тела определяют путём сравнения с температурой другого тела или через другие параметры, которые зависят от температуры.

Термодинамическая температура – температура определяющая внутреннюю энергию тела. Если энергии в молекулах нет, то и термодинамическая температура равна нулю. По термодинамической шкале или по абсолютной шкале это 0 Кельвина ($0 \text{ K} = -273,15 \text{ }^\circ\text{C}$).

Шкала
Цельсия

Шкала
Кельвин



35. Первое начало термодинамики и его применение к изопроцессам.
Уравнение Пуассона. Уравнение политропы.
Работа в политропическом процессе.

Температура определяет внутреннюю энергию тела. Эта энергия складывается из кинетической энергии поступательного и вращательного движения молекул, кинетической и потенциальной энергии колебательного движения атомов в молекулах, потенциальной энергии взаимодействия между молекулами и внутримолекулярной энергии.

Внутреннюю энергию можно изменить двумя способами: передавая телу некоторое количество теплоты dQ (теплопередача) или совершая над телом работу dA'

$$\Delta U = dQ + dA'$$

или

$$dQ = \Delta U - dA' = \Delta U + dA.$$

dA – работа тела при расширении.

Первое начало термодинамики:
количество теплоты, сообщённое
систем, идёт на приращение
внутренней энергии системы и на
совершение системой работы над
внешними телами.

$$dQ = \Delta U + dA.$$

Политропический процесс – процесс с постоянной теплоёмкостью.

Политропический процесс описывается уравнением политропы

$$pV^n = \text{const}, \quad TV^{n-1} = \text{const}, \quad p^{1-n}T^n = \text{const}.$$

Здесь n – показатель политропы

$$n = \frac{C - C_p}{C - C_V}, \quad C = \frac{nC_V - C_p}{n - 1}.$$

C – теплоёмкость 1 моля вещества,
 C_p – теплоёмкость 1 моля вещества
при постоянном давлении, C_v –
теплоёмкость 1 моля вещества при
постоянном объёме.

Уравнение политропы отличается от
уравнение Менделеева-Клапейрона
тем, что вместо трёх параметров
используется только два.

	n	C
Изобарический процесс	0	C_p
Изохорический процесс	∞	C_v
Изотермический процесс	1	∞
Адиабатический процесс	γ	0

Изобарический процесс – процесс при постоянном давлении.

Изохорический процесс – процесс при постоянном объёме.

Изотермический процесс – процесс при постоянной температуре.

Адиабатический процесс – процесс в теплоизолированный (без теплообмена с окружающей средой).

Работа в случае изобарического процесса:

$$A = p\Delta V.$$

В случае изохорического процесса нет изменения объёма, значит нет перемещения, значит работа будет равняться нулю: $A = 0$.

Для вычисления работы в адиабатическом процессе представим зависимость давления от объёма с помощью уравнения Пуассона (политропический процесс без теплообмена)

$$pV^\gamma = \text{const}, \quad p(V) = \frac{\text{const}}{V^\gamma} = \frac{p_1 V_1^\gamma}{V^\gamma}.$$

p_1, V_1 – начальные параметры.

$$A = \frac{p_1 V_1}{n-1} \left(1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \right)$$

В случае изотермического процесса получим следующее выражение

$$\begin{aligned} A &= \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV = \int_{V_1}^{V_2} p_1 V_1 \frac{dV}{V} = \\ &= p_1 V_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = p_1 V_1 (\ln V) \Big|_{V_1}^{V_2} = \\ &= p_1 V_1 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \end{aligned}$$

Вопрос № 36.

Статистическая система и
статистический ансамбль.

Статистический вес.

Энтропия.

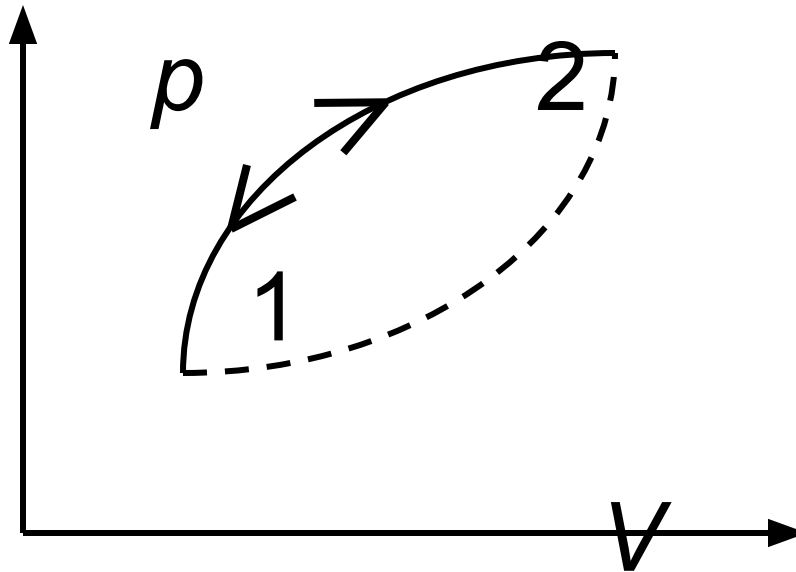
Изменение энтропии идеального газа
при изопроцессах.

Статистическая система – система
из большого числа частиц.

Статистический ансамбль – система
из большого числа статистических
систем с одинаковыми
макропараметрами.

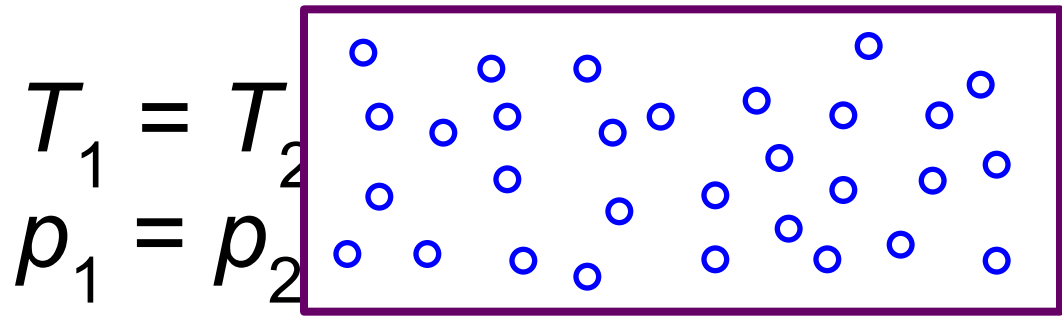
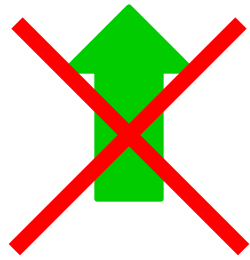
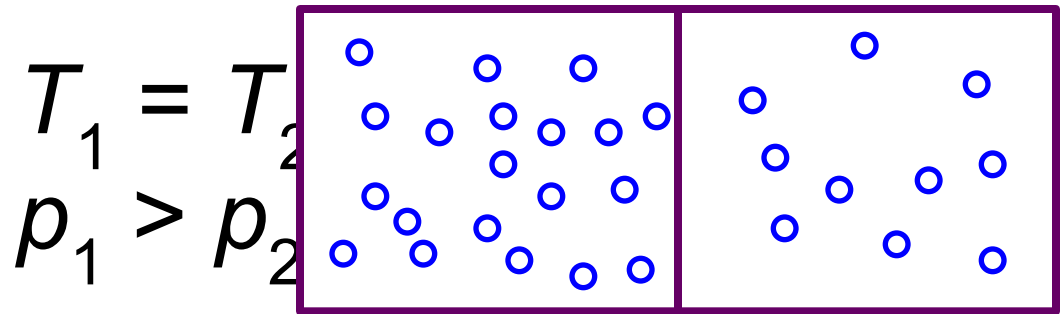
Рассмотрим некоторый термодинамический процесс. Система перешла из состояния «1» в состояние «2». Если мы имеем дело с равновесным (квазистатическим) процессом, то при изменении направления равновесного процесса система будет проходить через те же равновесные состояния. Поэтому равновесные процессы называют обратимыми.

Необратимый процесс
(неравновесный) – процесс, в
котором система не может вернуться
в исходное состояние тем же путём.



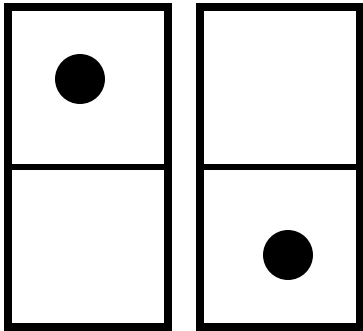
О направлении процесса не всегда возможно говорить, используя только термодинамические параметры.

Приведём пример. Имеется изолированная система из двух частей. Температуры в частях одинаковы, но давления разные. Если части объединить, то давления будут выравниваться. В обратном направлении процесс не пойдёт, хотя теоретически это возможно.

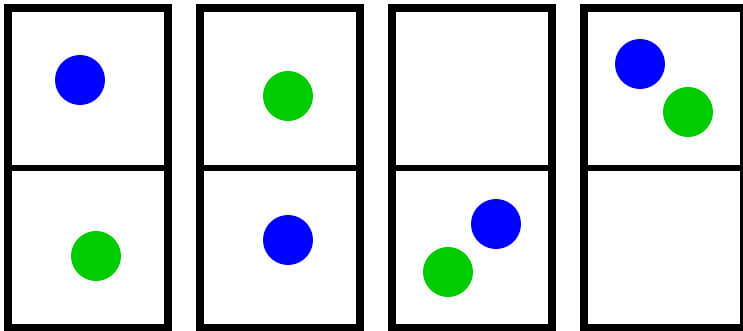


Теоретически, это событие возможно, но вероятность этого события практически равна нулю. Отсюда делаем вывод: для определения процесса в изолированной термодинамической системе (т/д), нужно дать вероятность различных состояний этой системы.

Рассмотрим ящик с двумя отделами, в котором лежит один камень или два, или три и т.д. Посчитаем количество вариантов расположения камней и вероятность осуществления конкретного расположения.

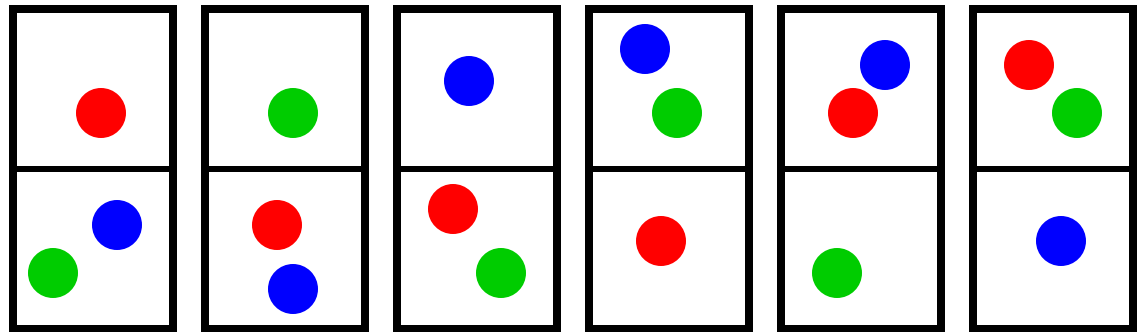
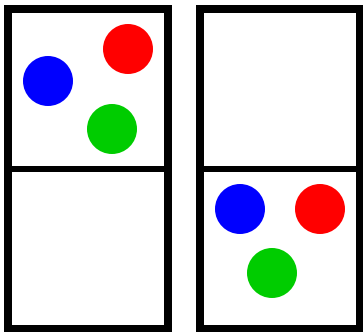


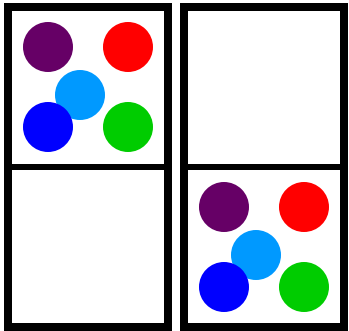
Один камень ($n = 1$),
 2 способа ($N = 2^1$), $2 * \frac{1}{2} = 1$.



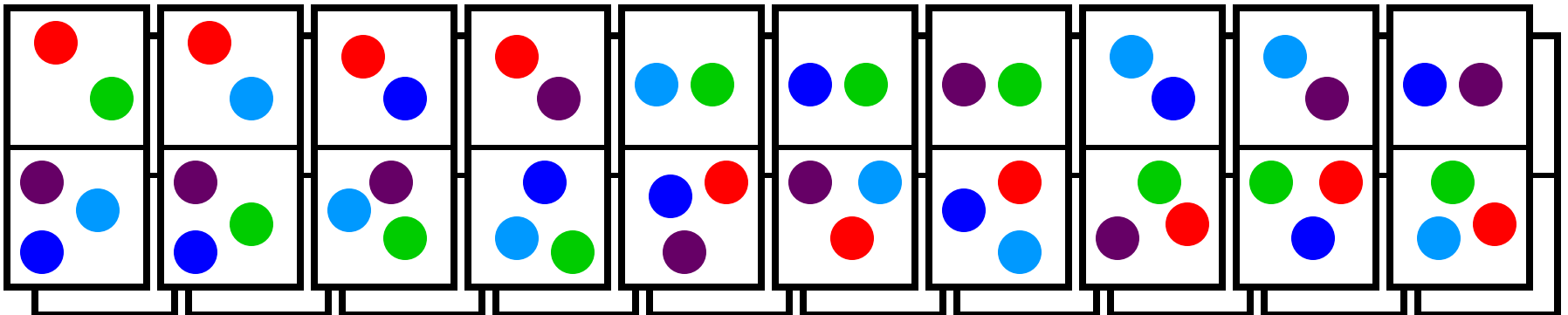
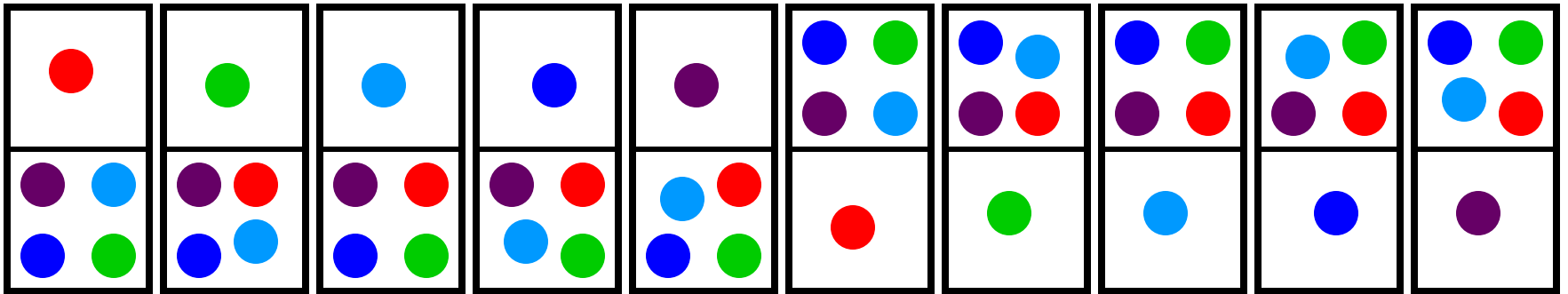
$n = 2$, $N = 4 = 2^2$,
 $\frac{1}{4} + \frac{1}{4} + \frac{1}{4} + \frac{1}{4} = 1$.

$n = 3$, $N = 8 = 2^3$,
 $2 * \frac{1}{8} + 6 * \frac{1}{8} = 1$.





Пять камней ($n = 5$),
 $N = 32 = 2^5$,
 $1 = (2 + 10 + 20) * 1/32.$



На рисунках представлены все возможные микросостояния. Согласно эргодической гипотезе все микросостояния равновероятны. Однако, они относятся к разным макросостояниям. Каждое макросостояние может быть реализовано различными микросостояниями.

Состояние термодинамической системы также может быть задано с помощью макроскопических параметров (T , p , V). Именно в этом случае говорят о макросостоянии.

Если система находится в равновесии, то параметры будут постоянными, а макросостояние неизменяющимся.

Но для разных макросостояний разное число микросостояний (не важно какая именно частица находится в данном месте, главное что находится), которые могут меняться, не изменяя макросостояния. Теоретически могут быть все макросостояния, но вероятность некоторых стремится к 0, а некоторых к 1.

Число различных микросостояний, посредством которых осуществляется данное макросостояние, называется статистическим весом макросостояния – Ω .

Для одного моля кислорода
($p = 1$ атм, $t = 20^\circ\text{C}$)

$$\Omega = 10^{6,5*10^{24}}$$

Как видно, число огромное. Энтропия – характеристика вероятности состояний (или характеристика числа состояний системы):

$$\sigma = \ln \Omega, \quad S = k \ln \Omega$$

формула Больцмана.

Для моля кислорода

$$\sigma = 1,5 * 10^{25}, \quad S = 200 \text{ Дж/К.}$$

Энтропия – функция состояния, следовательно, её можно выразить через параметры состояния:

$$S = \nu(C_V \ln T + R \ln V + S_0),$$

$$\Delta S = \nu \left(C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right)$$

S_0 – константа.

Если процесс обратимый, то
 $dS = dQ/T$.

Свойства энтропии

- 1) В ходе необратимого процесса энтропия изолированной системы возрастает;
- 2) Энтропия изолированной системы, находящейся в равновесном состоянии, максимальна.

Практичнее вычислять не энтропию,
а её изменение. Изменение
энтропии:
Изобарический процесс

$$\Delta S = \nu \left(C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right)$$

Изотермический процесс

$$\Delta S = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Изохорический процесс

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

Адиабатический процесс

$$\Delta S = 0.$$

ЛЕКЦИЯ № 13.

Теорема Карно Функции распределения

ВОПРОСЫ

37. Второе начало термодинамики. Тепловая смерть вселенной. Третье начало термодинамики. Теорема Карно.

38. Функция распределения Максвелла.

39. Барометрическая формула Больцмана. Распределение Гиббса.

37. Второе начало термодинамики.
Тепловая смерть вселенной. Третье
начало термодинамики. Цикл Карно,
его КПД для идеального газа.
Теорема Карно.

Элементы теории вероятности

Вероятность – отношение событий с i -м исходом N_i к полному числу испытаний N , при N стремящемся к бесконечности

$$p = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N}$$

Пример: Вероятность выпадения «6» при бросании кубика равна 1/6.

Если события зависимы
(вероятность выпадения
и «1» и «6»),
то вероятности умножаются,
 $1/6 * 1/6$.

Если события независимы
(вероятность выпадения
или «1» или «6»),
то вероятности складываются,
 $1/6 + 1/6$.

Эргодичность (эргодическая гипотеза) – все вероятности появления того или иного события равны.

То есть, если бросить кубик 6000 раз, то все числа выпадут по 1000 раз.

Однако, при бросании 6000 раз кубика, грань «6» выпадет не 1000 раз. Это число будет или меньше или больше из-за флуктуаций.

Флуктуации – случайные отклонения от наиболее вероятного распределения.

Типичные значения флуктуаций характеризуются следующей величиной

$$\sigma = \sqrt{N}$$

Если произвести 600 бросаний кубика, то число «6» выпадет

$$100 \pm \sqrt{100} \Leftrightarrow 100 \pm 10$$

раз.

В 1 см³ воздуха содержится $2,7 \cdot 10^{19}$ молекул, значит мы там обнаружим

$$2,7 \cdot 10^{19} \pm 5,2 \cdot 10^9$$

молекул

Очевидно, что флуктуации тем незаметнее, чем большее число испытаний

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\sigma}{N} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{\sqrt{N}} = 0$$

Второе начало термодинамики – энтропия изолированной термодинамической системы может только возрасть либо по достижении максимального значения, оставаться постоянной (убывать не может). Это начало по другому называют законом возрастания энтропии.

Если процесс обратимый, то
энтропия не изменяется

$$dS = \frac{dQ}{T}, \quad dS = 0.$$

Если процесс необратимый, то

$$dS > \frac{dQ}{T}, \quad dS > 0.$$

Эти уравнения можно объединить
(неравенство Клаузиуса)

$$dS \geq \frac{dQ}{T}, \quad dS \geq 0.$$

Исходя из законов термодинамики
(второе начало термодинамики)
Клаузиус пришёл к выводу, что рано
или поздно установится равновесие.
Всякие процессы прекратятся. Этот
вывод известен как тепловая смерть
вселенной.

Но на данный момент вселенную не
рассматривают как замкнутую
систему, следовательно, второе
начало здесь не применимо.

Тепловая смерть вселенной не реализуема ещё по одной причине, из-за флуктуаций. Вселенная огромна, следовательно, флуктуации принимают очень большие значения, хотя, на общем фоне они не будут заметны.

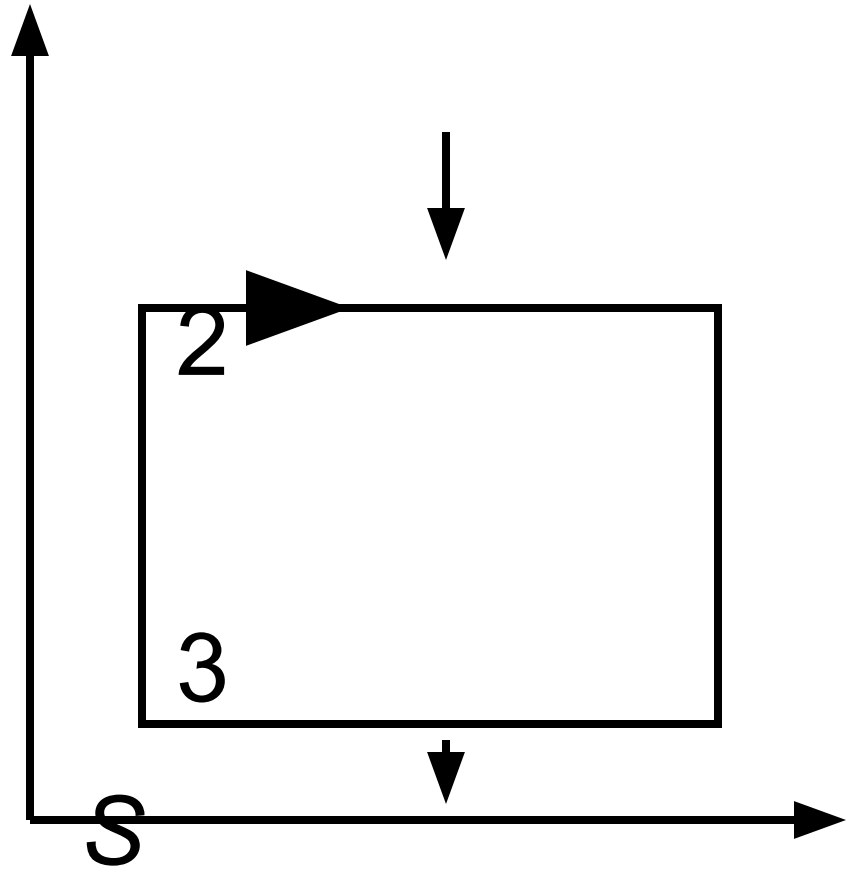
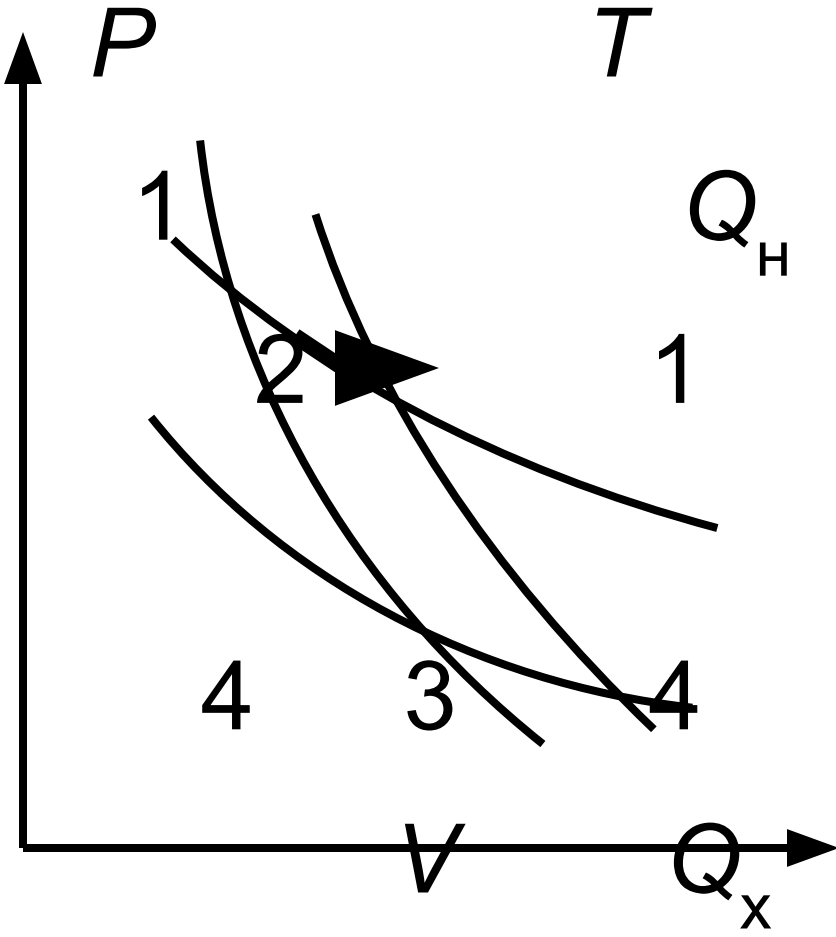
Третье начало термодинамики
(теорема Нернста) – энтропия
любого тела стремится к нулю при
стремлении к нулю температуры
(недостижимость абсолютного нуля).

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

Теорема Карно – коэффициент полезного действия всех обратимых машин, работающих в идентичных условиях (т.е. при одной и той же температуре нагревателя и холодильника), одинаков и определяется только температурами нагревателя и холодильника.

Цикл Карно – цикл, состоящий из двух изотермических процессов и двух адиабатических процессов.

Этот цикл можно назвать изоэнтропийным – это обратимый цикл, энтропия в этом цикле не изменяется.



На участке 1-2 рабочее тело получает энергию Q_H от нагревателя с температурой T_1 (T_H).

На участке 2-3 тело продолжает расширяться и совершать работу. На участке 3-4 рабочее тело отдаёт часть тепла холодильнику Q_X с температурой T_2 (T_X).

На участке 4-1 тело сжимается и переходит в исходное состояние.

Коэффициент полезного действия
(КПД) для реальной тепловой
машины и для идеальной тепловой
машины

$$\eta = \frac{Q_{\text{H}} - Q_{\text{X}}}{Q_{\text{H}}}, \quad \eta = \frac{T_{\text{H}} - T_{\text{X}}}{T_{\text{H}}}.$$

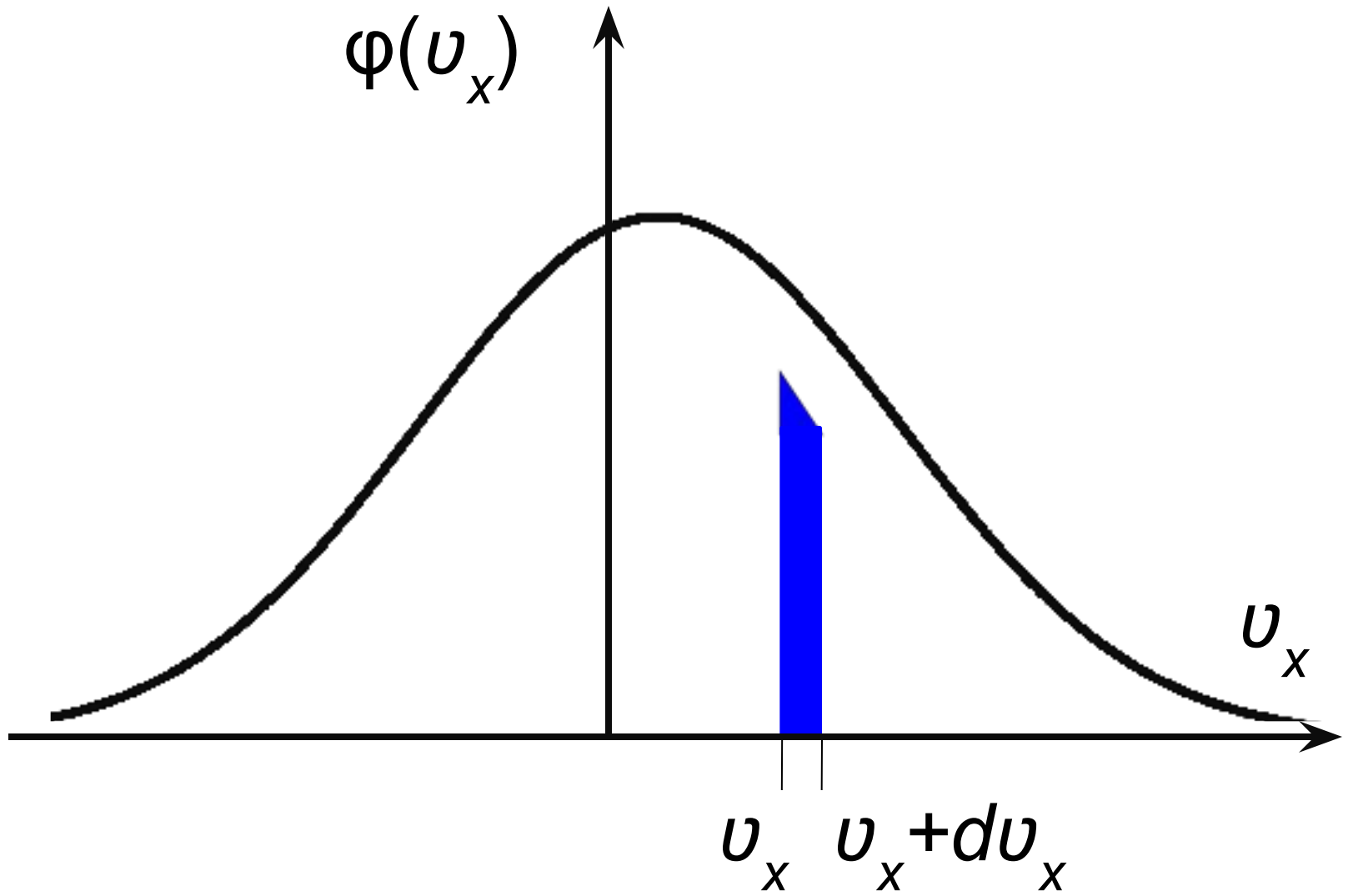
38. Функция распределения
Максвелла. Наиболее вероятная,
средняя и среднеквадратичная
скорости молекул.

Распределение Максвелла

Распределение по составляющей скорости – плотность вероятности для распределения частиц по v_x :

$$\varphi(v_x) = \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{m_0 v_x^2}{2kT} \right)$$

здесь m_0 – масса молекулы,
 $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К постоянная
Больцмана.



Функции $\varphi(u_x)$, $\varphi(u_y)$, $\varphi(u_z)$
статистически независимы, поэтому
можно их считать равными друг
другу.

Для получения распределение по
вектору скорости воспользуемся
формулой

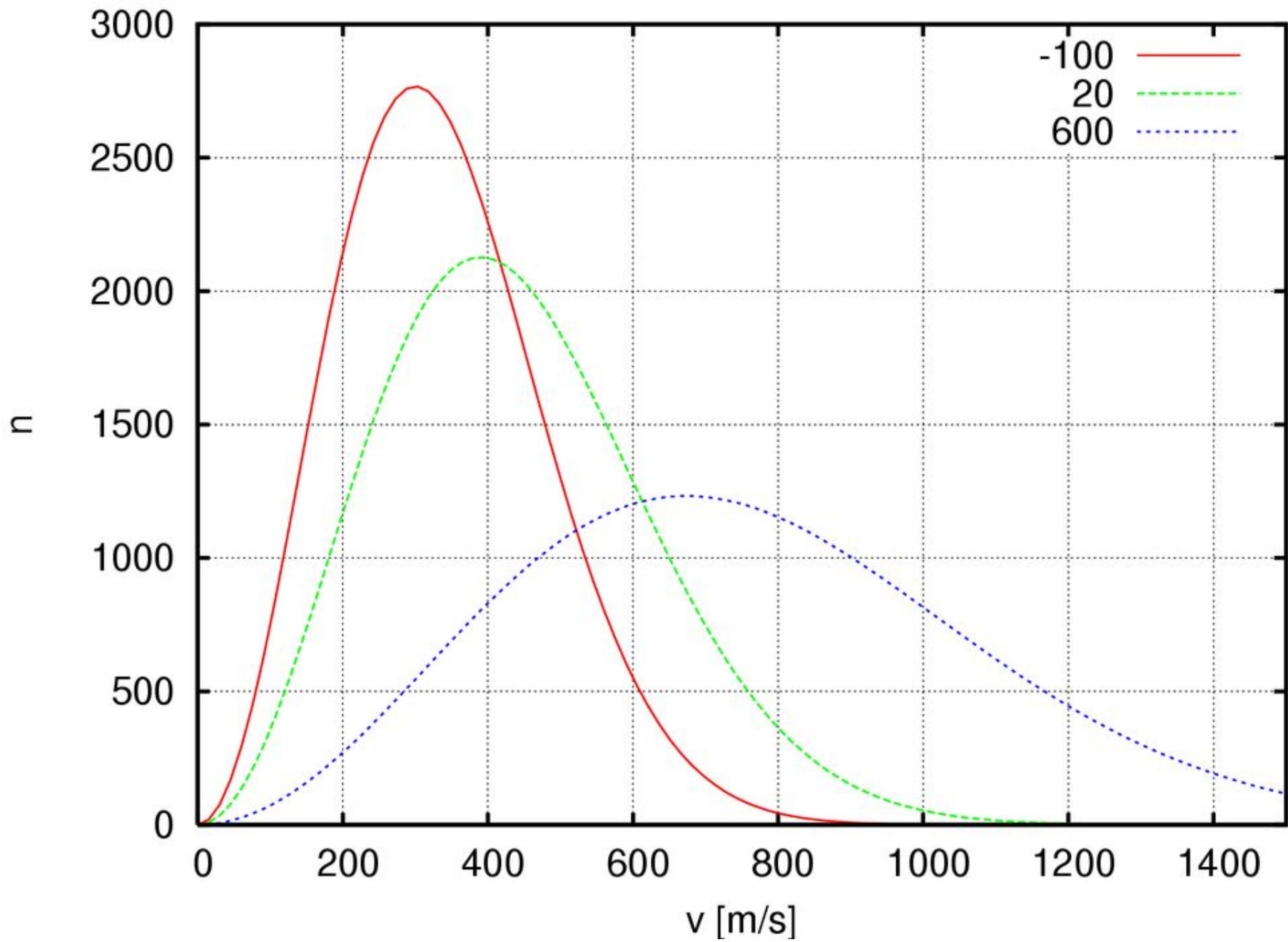
$$u^2 = u_x^2 + u_y^2 + u_z^2$$

Распределение по вектору скорости

$$\begin{aligned} f(\mathbf{v}) &= \varphi(v_x)\varphi(v_y)\varphi(v_z) = \varphi^3(v_x) = \\ &= \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2kT}\right) \end{aligned}$$

Распределение по модулю скорости (распределение Максвелла)

$$F(|\underline{v}|) = 4\pi v^2 f(\underline{v}) = \\ = 4\pi v^2 \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2kT} \right)$$



Функция $F(v)$ – функция вероятности. Именно, $F(v)dv$ – есть вероятность найти молекулу со скоростью в интервале $(v, v + dv)$. Если домножить на число молекул N , то получим число молекул, обладающих скоростью в интервале $(v, v + dv)$. Полная вероятность

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

Наивероятнейшая скорость
(находится из производной функции
по скорости $dF(v)/dv = 0$)

$$v_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}}$$

Средняя скорость

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v F(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}}$$

Среднеквадратичная скорость

$$v_{\text{ср.кв.}} = \sqrt{\int_0^{\infty} v^2 F(v) dv} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}}$$

Вопрос № 39.
Барометрическая формула
Больцмана. Распределение Гиббса.

Барометрическая формула (формула Больцмана)

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right),$$

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right).$$

Здесь p , n – давление и концентрация на высоте h , p_0 , n_0 – давление и концентрация на уровне моря ($h = 0$), T – температура газа, $g = 9,80667 \text{ м/с}^2$ – ускорение свободного падения, M – молярная масса, $R = 8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ – универсальная газовая постоянная.

Распределение Гиббса

Для полного описания состояния термодинамического равновесия физической системы (любого тела) используется распределение Гиббса, которое позволяет определить все макроскопические параметры системы, т. е. найти уравнение состояния, и флуктуации.

В классической механике состояние системы N частиц полностью задано $6N$ – переменными (импульсами и координатами: $dx, dy, dz, dp_x, dp_y, dp_z$). Значения этих переменных можно откладывать по осям абстрактной $6N$ -мерной системы координат. Такое пространство называют фазовым, в котором каждому состоянию системы соответствует одна точка.

В квантовомеханическом
распределении производят
распределение по уровням энергии

Уровни энергии ε_i бывают кратными
(вырожденными) – если существует
несколько состояний молекулы с тем
же значением энергии,
отличающихся друг от друга
значениями других физических
величин.

Простые (невырожденные) – все значения энергии разные.

Будем полагать все уровни невырожденными.

Найдём такое распределение частиц, которому соответствует максимальное значение статистического веса Ω и, следовательно, максимальное значение энтропии.

Учтём также следующие условия.

Постоянство количество частиц:

$$N_1 + N_2 + \dots + N_m = N = \text{const},$$

Постоянство энергии:

$$N_1 \varepsilon_1 + N_2 \varepsilon_2 + \dots + N_m \varepsilon_m = E = \text{const},$$

здесь N_i – число частиц в i -м состоянии, ε_i – энергия частиц в i -м микросостоянии.

Пропуская вывод, запишем данное распределение частиц по энергиям

$$\langle N_i \rangle = N_0 \exp(-\varepsilon_i / kT)$$

Это распределение Максвелла-Больцмана

или каноническое распределение Гиббса.

Здесь N_0 – число частиц в микросостоянии где $\varepsilon = 0$, $\langle N_i \rangle$ – среднее число частиц в состоянии с энергией ε_i .

Функции распределения Ферми-Дирака и Бозе-Эйнштейна

Согласно современной квантовой механике все элементарные и сложные частицы разделяются на два класса:

1-й класс: электроны, протоны, нейтроны и все частицы с полуцелым спином. Эти частицы подчиняются статистике Ферми-Дирака. Они называются фермионами.

2-й класс: фотоны, π - и K -мезоны и все частицы с целым спином. Они подчиняются статистике Бозе-Эйнштейна и называются бозонами.

В статистике Ферми-Дирака принимается, что в каждом квантовом состоянии может находиться не более одной частицы. Бозоны в любом квантовом состоянии могут находиться в любом количестве.

Рассмотрим примеры распределения.

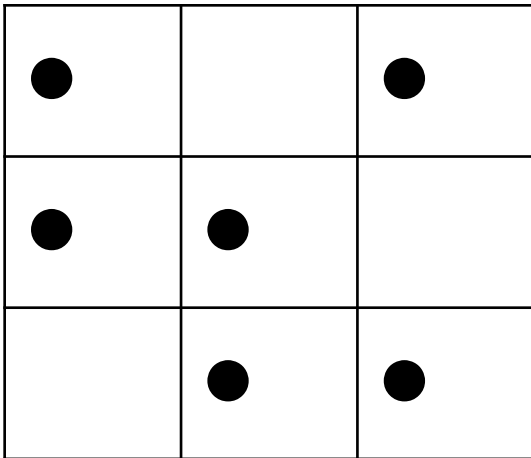
Распределение Больцмана
 (классические частицы). 2 частицы в
 3-х разных варианта (три ячейки). 9
 ВОЗМОЖНЫХ вариантов, вероятность
 одного способа (состояния) $1/9$.

А	А	Б		Б		АБ		
Б		А	А		Б		АБ	
	Б		Б	А	А			АБ

Распределение Бозе-Эйнштейна.
2 частицы в 3-х разных вариантах (три
ячейки). 6 возможных вариантов,
вероятность одного способа
(состояния) $1/6$.

●		●	● ●		
●	●			● ●	
	●	●			● ●

Распределение Ферми-Дирака.
2 частицы в 3-х разных варианта (три
ячейки). 3 возможных варианта,
вероятность одного способа
(состояния) $1/3$.



Число способов, которыми можно распределить N_i число частиц по Z_i квантовым состояниям i -го слоя, будет:

Фермионы

$$G_i = \frac{Z_i!}{N_i!(Z_i - N_i)!}$$

Бозоны

$$G_i = \frac{(Z_i + N_i - 1)!}{N_i!(Z_i - 1)!}$$

Законы распределения Фермионы

$$\langle n_i \rangle = \frac{\langle N_i \rangle}{Z_i} = \frac{1}{\exp((\varepsilon_i - \mu)/kT) + 1}$$

Бозоны

$$\langle n_i \rangle = \frac{\langle N_i \rangle}{Z_i} = \frac{1}{\exp((\varepsilon_i - \mu)/kT) - 1}$$

$\langle n_i \rangle$ – среднее число частиц
приходящееся на одно квантовое
состояние.

μ – химический потенциал,
определяется из условия нормировки

$$\sum Z_i \langle n_i \rangle = \sum \frac{Z_i}{\exp((\varepsilon_i - \mu)/kT) \pm 1} = N$$

здесь N – полное число частиц.

Справка
Элементы комбинаторики
Перестановка

$$P_n = n!$$

Размещения из n по m ($n \geq m$)

$$A_n^m = \frac{n!}{(n-m)!}$$

Сочетания из n по m ($n \geq m$)

$$C_n^m = \frac{n!}{m!(n-m)!}$$

Вопрос № 40.

Степени свободы. Внутренняя энергия системы. Теплоёмкость, уравнение Майера. Теорема о равномерном распределении энергии по степеням свободы. Недостаточность классического представления о теплоёмкости газов.

Закон равнораспределения
Больцмана: на каждую степень
свободы молекулы приходится в
среднем одинаковая кинетическая
энергия, равная $\frac{1}{2} kT$.

Средняя энергия молекулы

$$E_0 = i/2 kT,$$

$i = n_{\text{пост}} + n_{\text{вр}} + 2 n_{\text{колеб}}$ – число степеней свободы – наименьшее число независимых координат, которое необходимо для однозначного задания положения молекулы в пространстве.

Внутренняя энергия идеального газа

$$U = N \langle E_0 \rangle = \frac{i}{2} NkT = \frac{i}{2} \nu RT$$

Теплоёмкость молярная – это количество энергии, необходимое для нагревания одного моля вещества на один градус кельвина.

Теплоёмкость молярная при
постоянном объёме

$$C_V = \frac{U}{\nu T} = \frac{i}{2} R$$

Теплоёмкость молярная при
постоянном давлении

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

Показатель адиабаты $\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{i+2}{i}$

Уравнение Майера

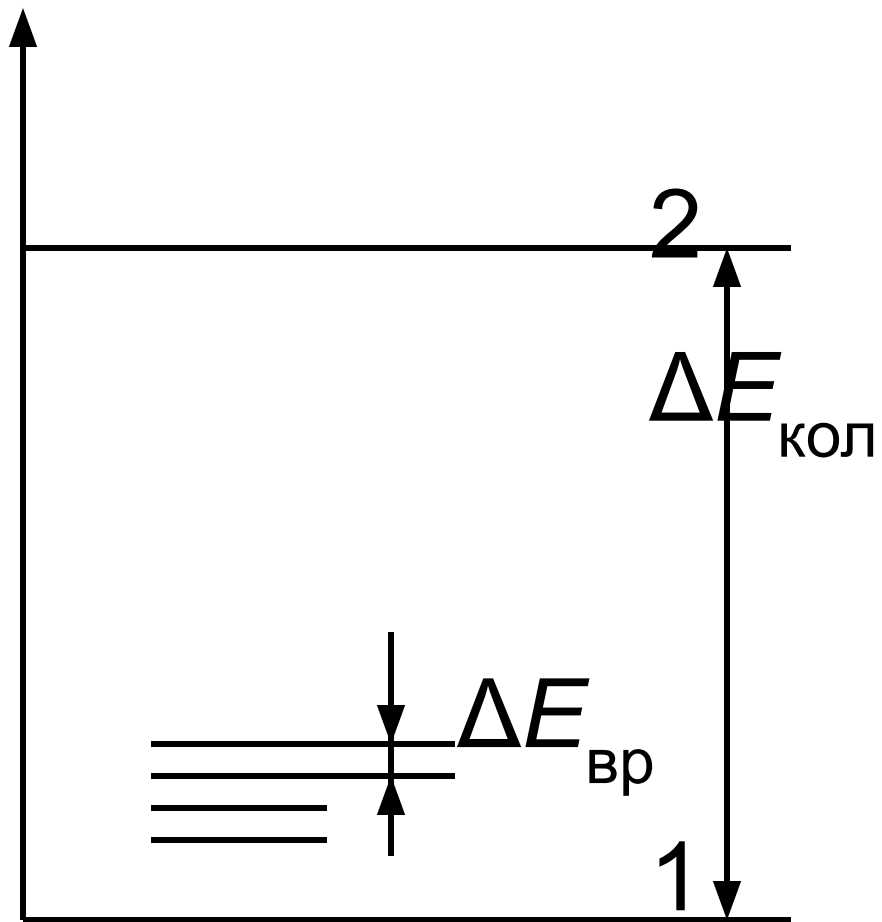
$$C_p = C_V + R$$

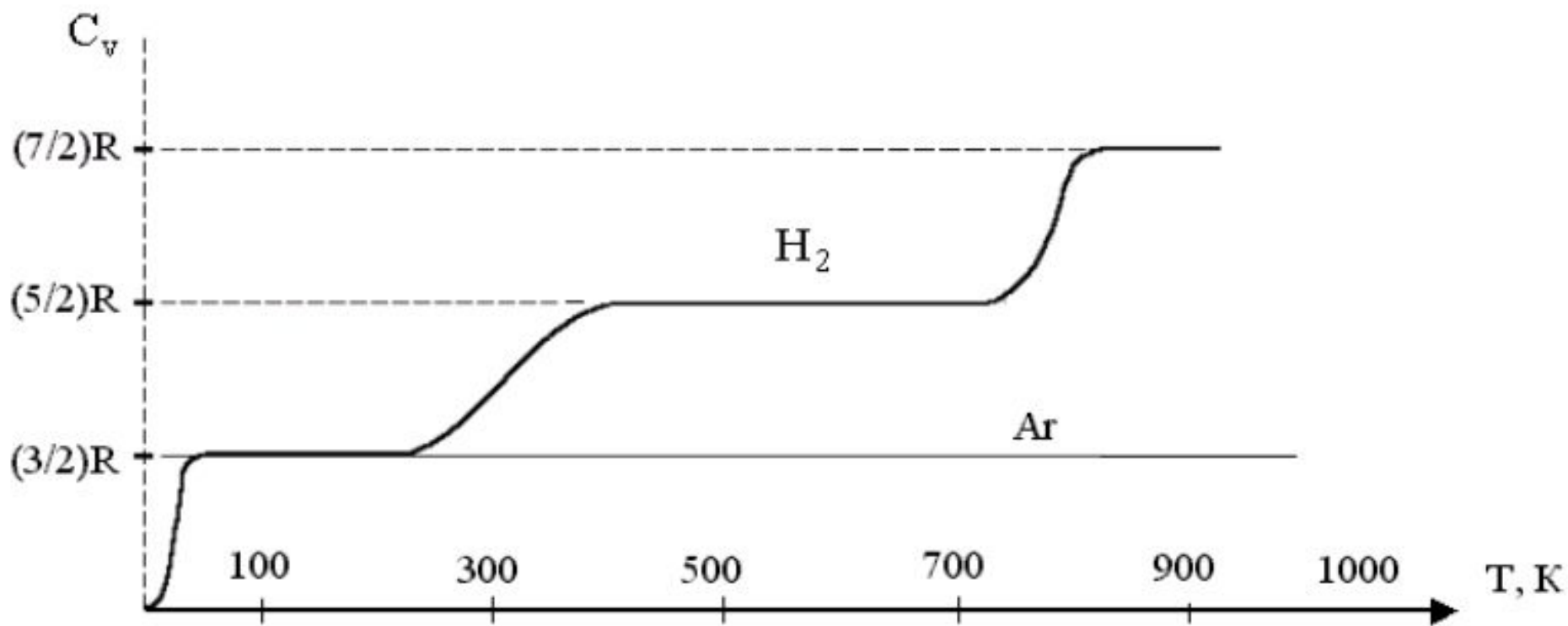
Теплоёмкость одного моля при постоянном давлении больше теплоёмкости одного моля при постоянном объёме на величину R . Физический смысл R – это работа одного моля идеального газа при нагревании на один градус кельвина.

Реальная теплоёмкость отличается от теоретических расчётов. Более точные значения даёт квантовая теория.

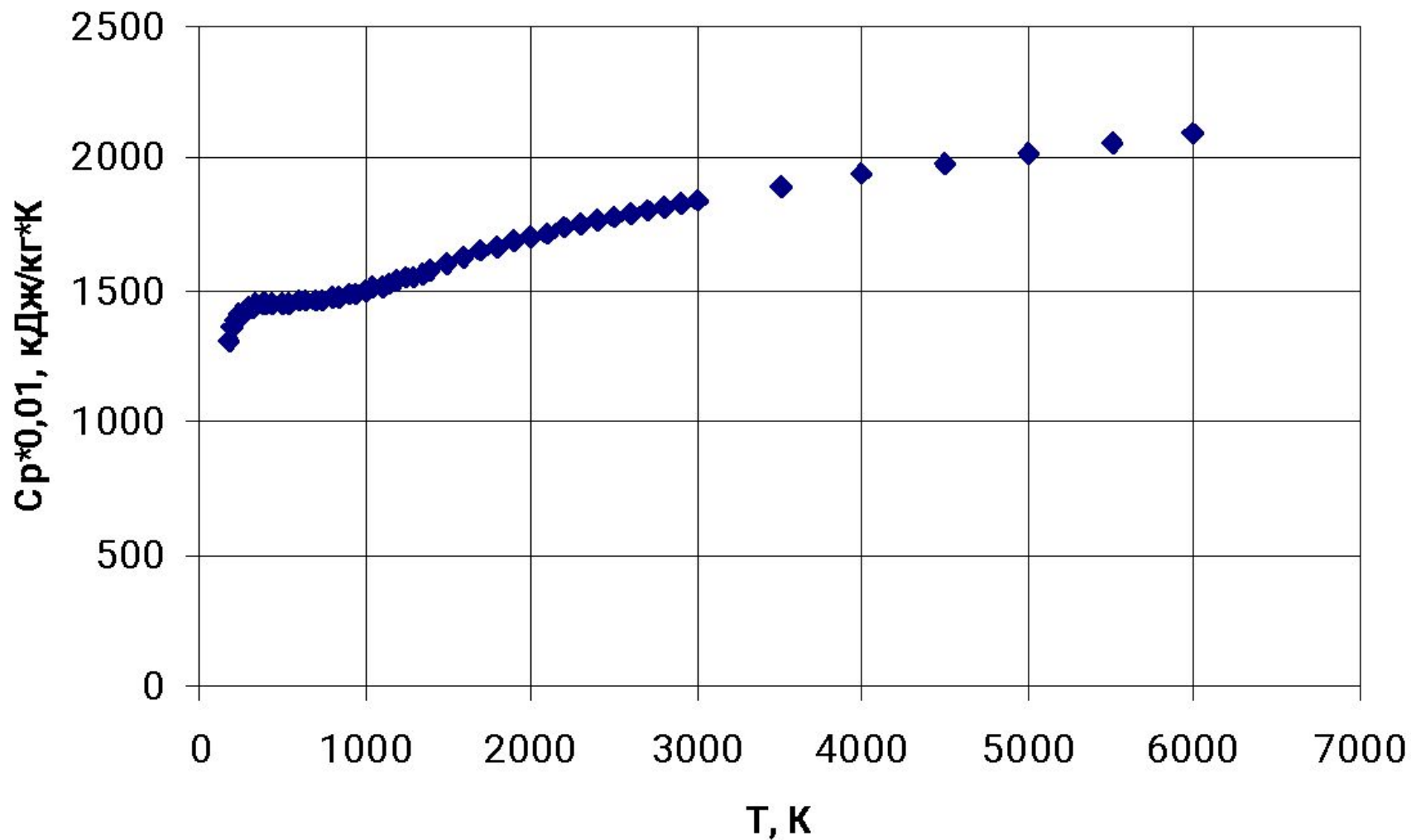
Поступательная энергия не квантуется, поэтому три поступательные степени свободы присутствуют всегда, при любой температуре.

Вращательная и колебательная энергии квантуются. Квант вращательной энергии много меньше кванта колебательной энергии. Поэтому при разных температурах одна и та же молекула обладает разным количеством степеней свободы. Благодаря распределению по скоростям у разных молекул разное количество степеней свободы.

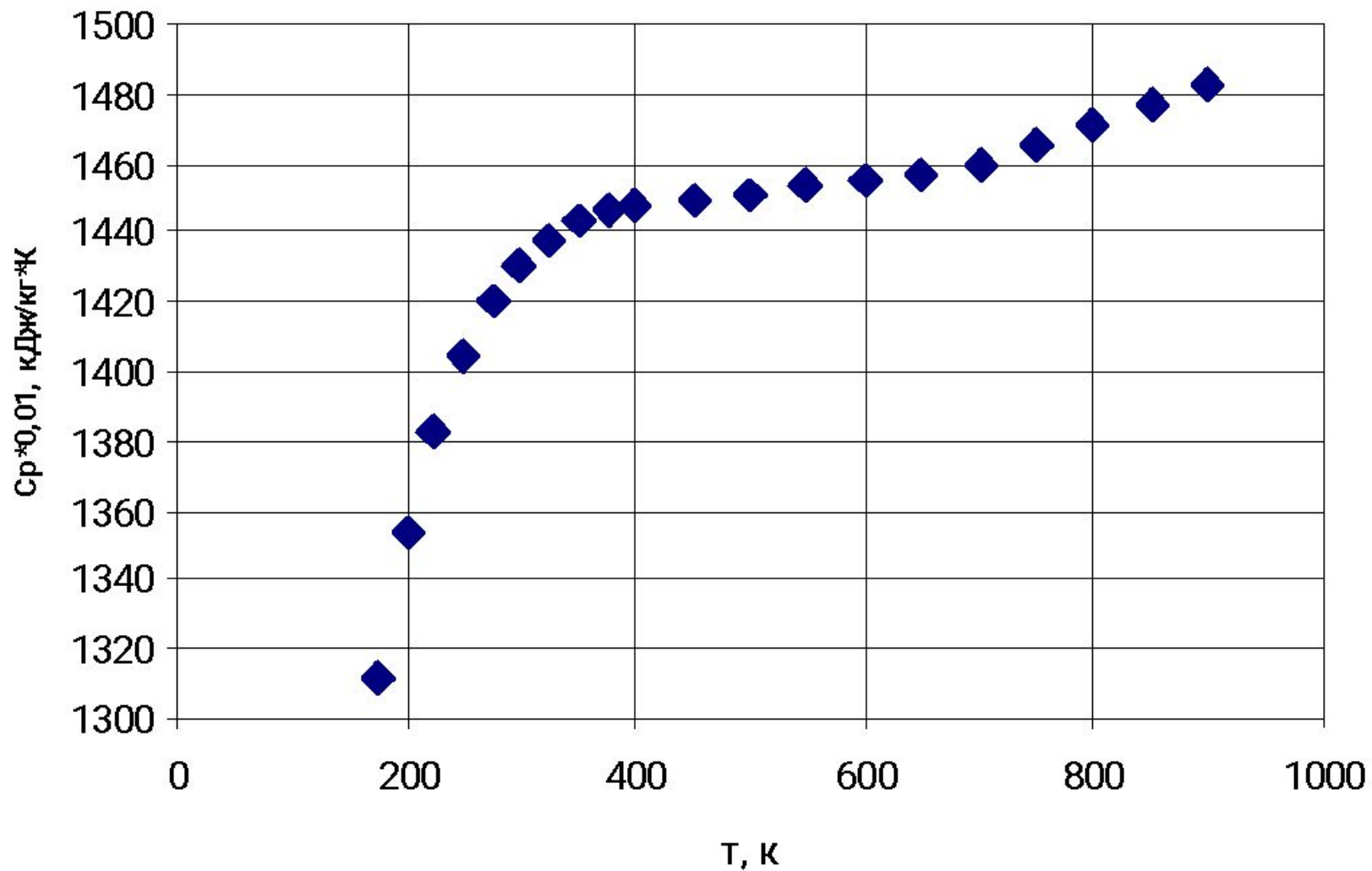




Удельная теплоёмкость H2, Cp



Удельная теплоёмкость H2, Cp



ЛЕКЦИЯ 14.

Реальные газы. Уравнение Ван-дер-Ваальса.

ВОПРОСЫ

41. Реальные газы. Уравнение Ван-дер-Ваальса. Изотермы Ван-дер-Ваальса. Критическая точка.
42. Фазы и условия равновесия фаз. Фазовые превращения. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса.
43. Поверхностные явления. Коэффициент поверхностного натяжения. Формула Лапласа. Смачивание.

Вопрос № 41.

Реальные газы. Уравнение Ван-дер-Ваальса. Изотермы Ван-дер-Ваальса. Критическая точка.

Уравнение состояния идеального газа

$$pV = m/M RT$$

описывает поведение достаточно разреженных газов. Реально, приходится учитывать следующие факторы:

- 1) молекулы имеют некоторый объём;
- 2) молекулы взаимодействуют друг с другом.

Наиболее точно описывает поведение реальных газов уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT,$$
$$\left(p + \nu^2 \frac{a}{V^2} \right) (V - \nu b) = \nu RT.$$

Для одного моля и для ν молей.

Здесь b выражает объём молекул
одного моля, a выражает силу
взаимодействия молекул.

Изотермы Ван-дер-Ваальса
Получим зависимость давления p от
объёма V при постоянной
температуре. Для удобства
перепишем уравнение Ван-дер-
Ваальса в следующем виде.

$$pV - pb + \frac{a}{V} - \frac{ab}{V^2} = RT.$$

Продифференцируем выражение Ван-дер-Ваальса дважды ($T = \text{const}$)

$$dp(V - b) + \left(p - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3} \right) dV = 0,$$

$$p_{\text{экстр}} = \frac{a}{V^2} - \frac{2ab}{V^3} = \frac{a(V - 2b)}{V^3},$$

$$V_{\text{экстр}} = 3b.$$

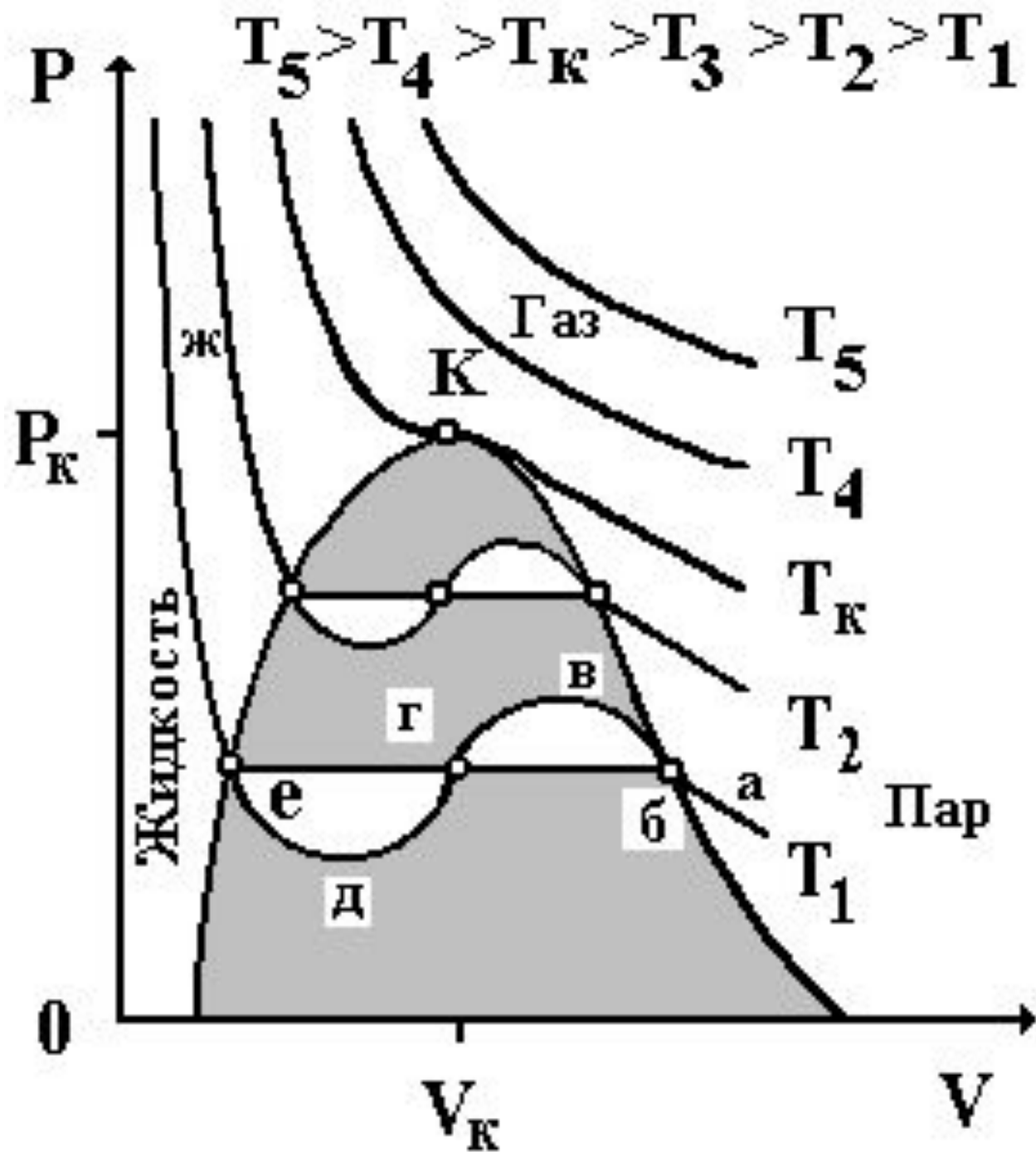
Во второй производной мы пришли к значению критического объёма (экстремум функции)

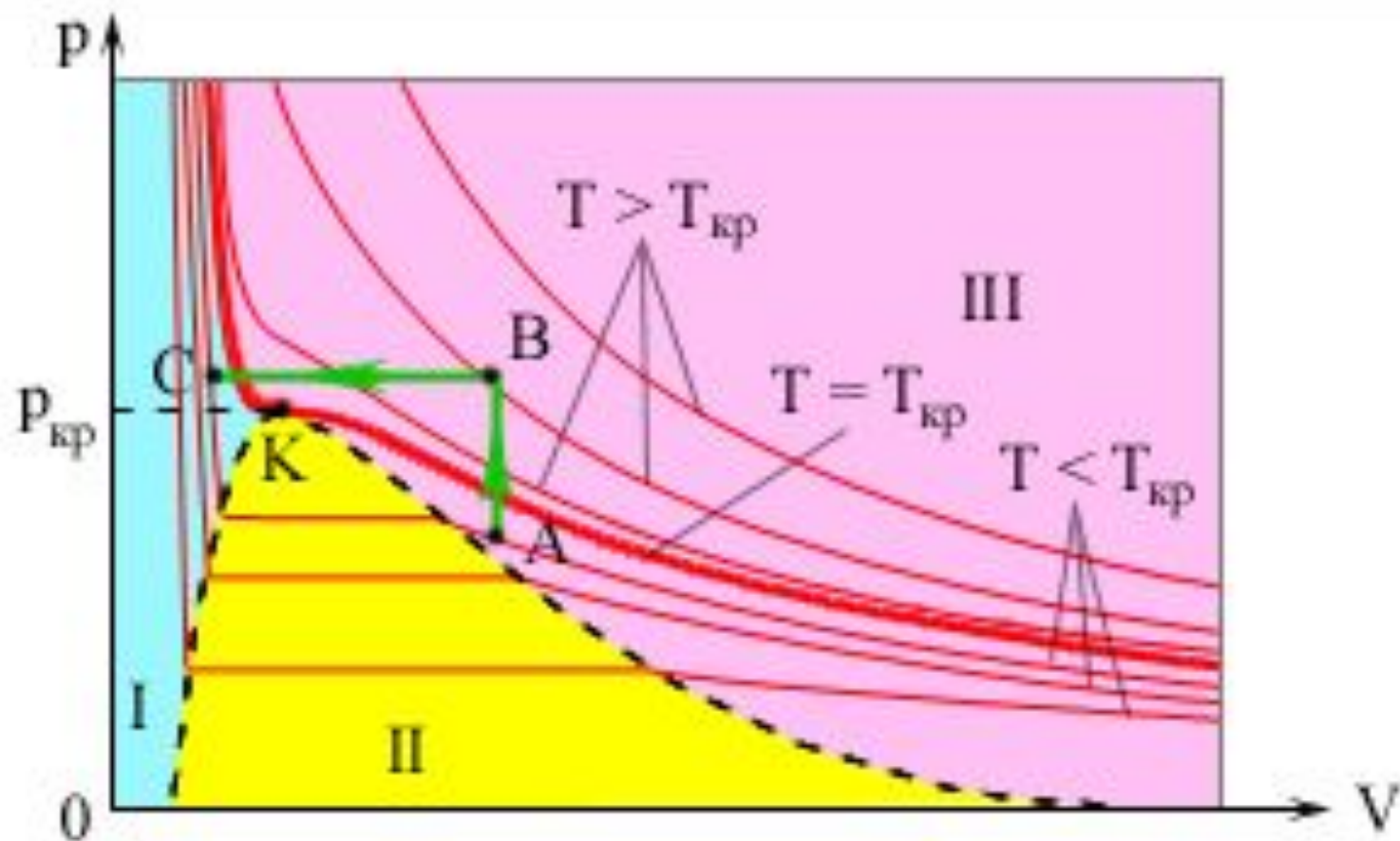
$$V_{\text{к}} = 3b.$$

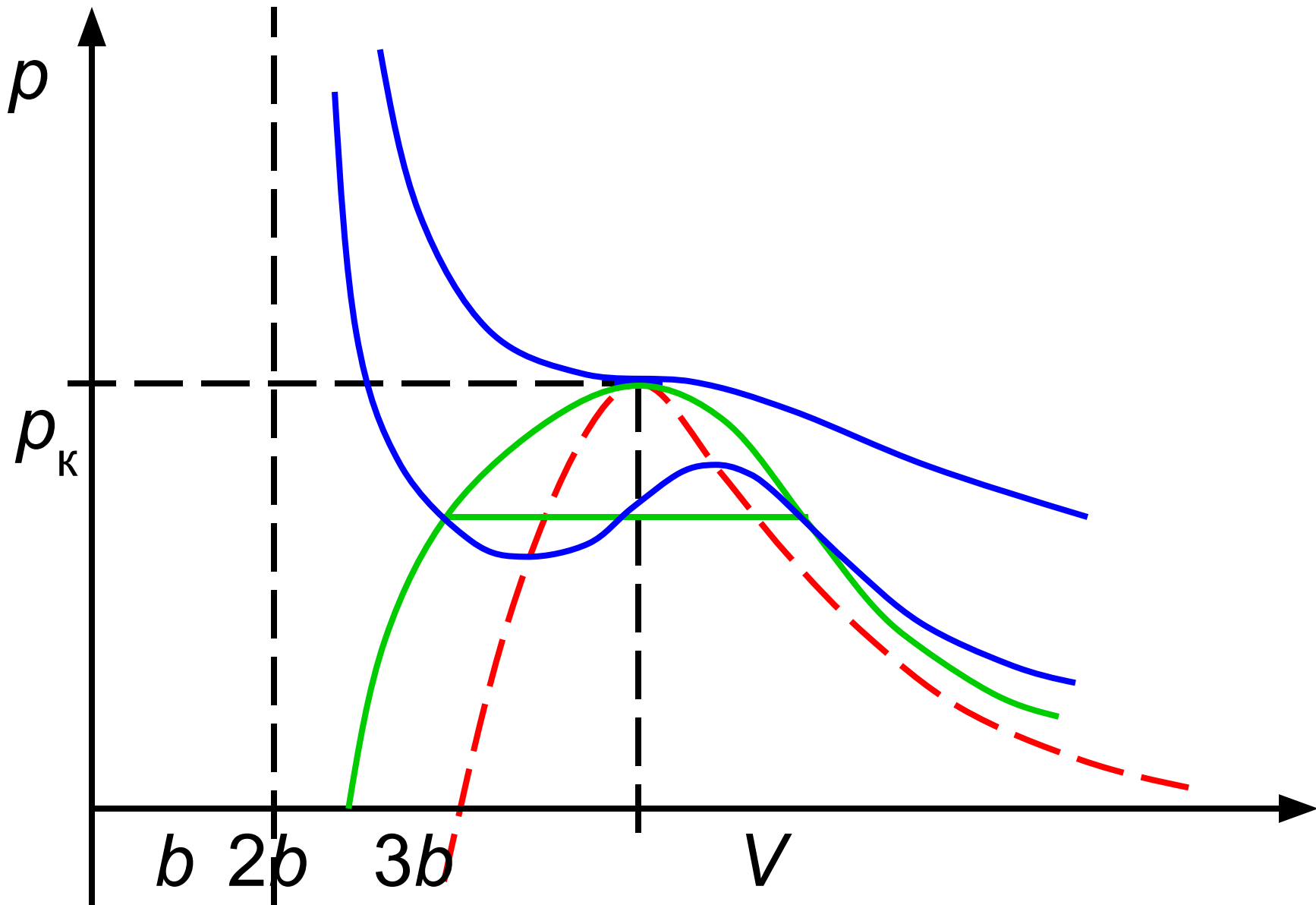
Используя это выражение получим значения критического объёма и критической температуры

$$p_{\text{к}} = a/27b^2, \quad T_{\text{к}} = 8a/27bR.$$

В точке K кривая экстремумов (первая производная) сама имеет экстремум (здесь \min и \max Ван-дер-Ваальсовской кривой изотермы сливаются, изотерма в этой точке горизонтальна и имеет перегиб). При температурах, больших температуры критической, изотермы становятся **МОНОТОННЫМИ.**







Горизонтальный участок проводится таким образом, чтобы площади, ограниченные кривой и горизонтальной линией были равны. Внутренняя энергия и энтропия газа Ван-дер-Ваальса

$$U = \nu C_V T - \frac{\nu^2 a}{V},$$

$$S = \nu(C_V \ln T + R \ln(V - b) + S_0).$$

Вопрос № 42.

Фазы и условия равновесия фаз.
Фазовые превращения. Уравнение
Клапейрона-Клаузиуса.

Фазовые превращения

Уравнение Ван-дер-Ваальса хорошо описывает переход вещества из одного агрегатного состояния в другое – фазовое превращение.

Фаза – совокупность однородных, одинаковых по своим свойствам частей системы.

Фазовый переход 1-го рода – переход вещества из одной фазы в другую с поглощением или выделением некоторого количества теплоты, теплоёмкость меняется скачком.

Фазовый переход 2-го рода – переход из одной кристаллической модификации в другую, теплоёмкость меняется плавно.

Испарение – переход жидкости в газ.

Конденсация – переход газа в жидкость.

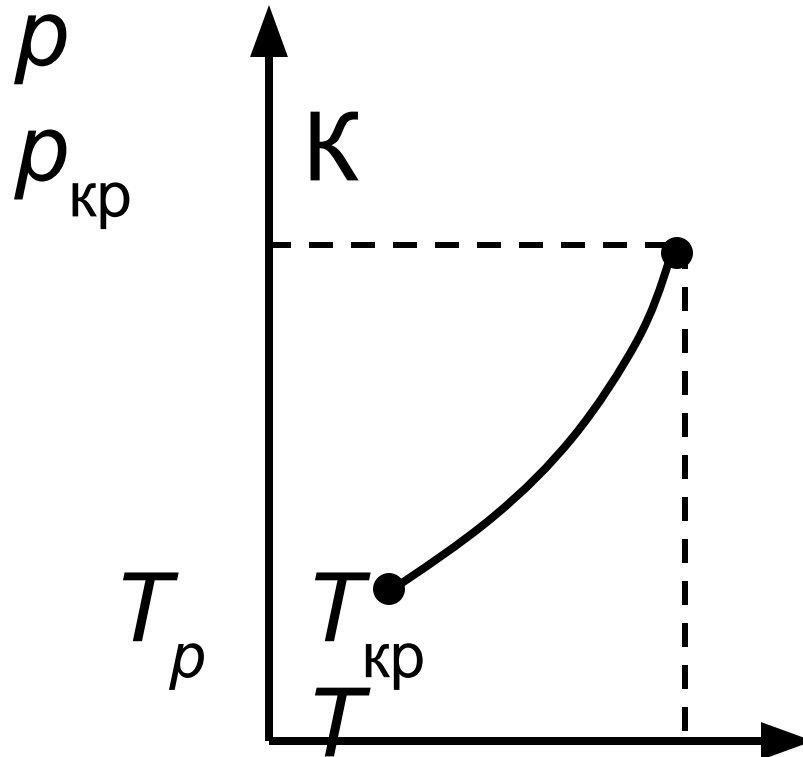
Сублимация (возгонка) – переход твёрдого тела в газообразное состояние.

Плавление/отвердевание (кристаллизация) – переход из твёрдого состояния в жидкое/переход из жидкого состояния в твёрдое.

Рассмотрим герметичный сосуд с некоторым количеством жидкости. Наиболее быстрые (энергичные, горячие) молекулы могут покинуть жидкость и перейти в пар (газовое состояние). При этом жидкость охлаждается. Некоторые молекулы из пара могут перейти в жидкость. Жидкость при этом нагревается.

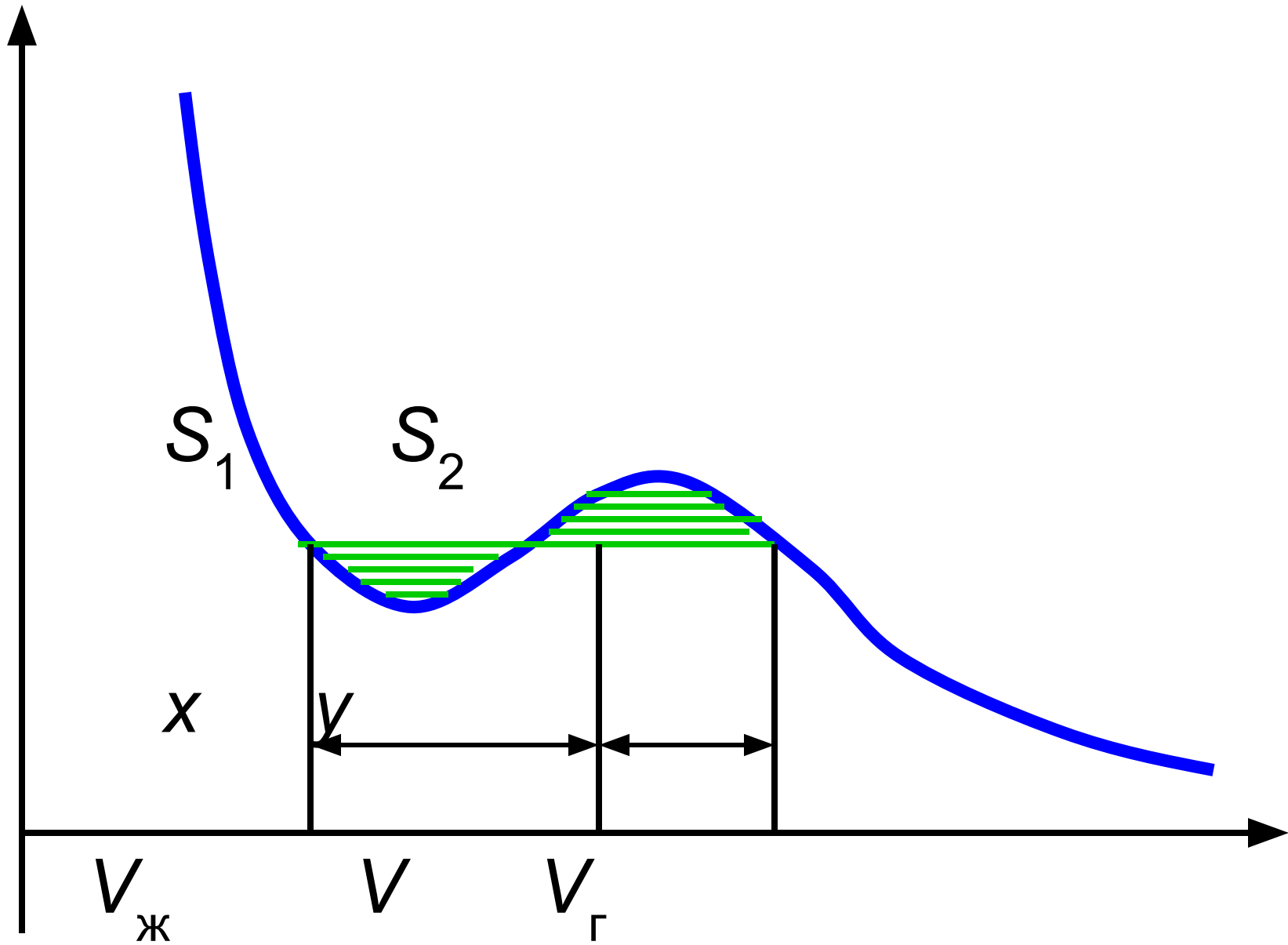
Если число молекул, покинувших жидкость равно числу молекул вернувшихся за один и тот же период, то говорят о термодинамическом равновесии жидкости с её паром, а пар называют насыщенным.

Зависимость давления насыщенного пара от температуры. T_p – тройная точка.



На изотерме Ван-дер-ваальсовского газа процессу испарения или конденсации соответствует горизонтальный участок. Его проводят так, чтобы $S_1 = S_2$.
Условие равновесия

$$\frac{m_{\text{ж}}}{m_{\text{г}}} = \frac{V_{\text{г}} - V}{V - V_{\text{ж}}} = \frac{y}{x}$$



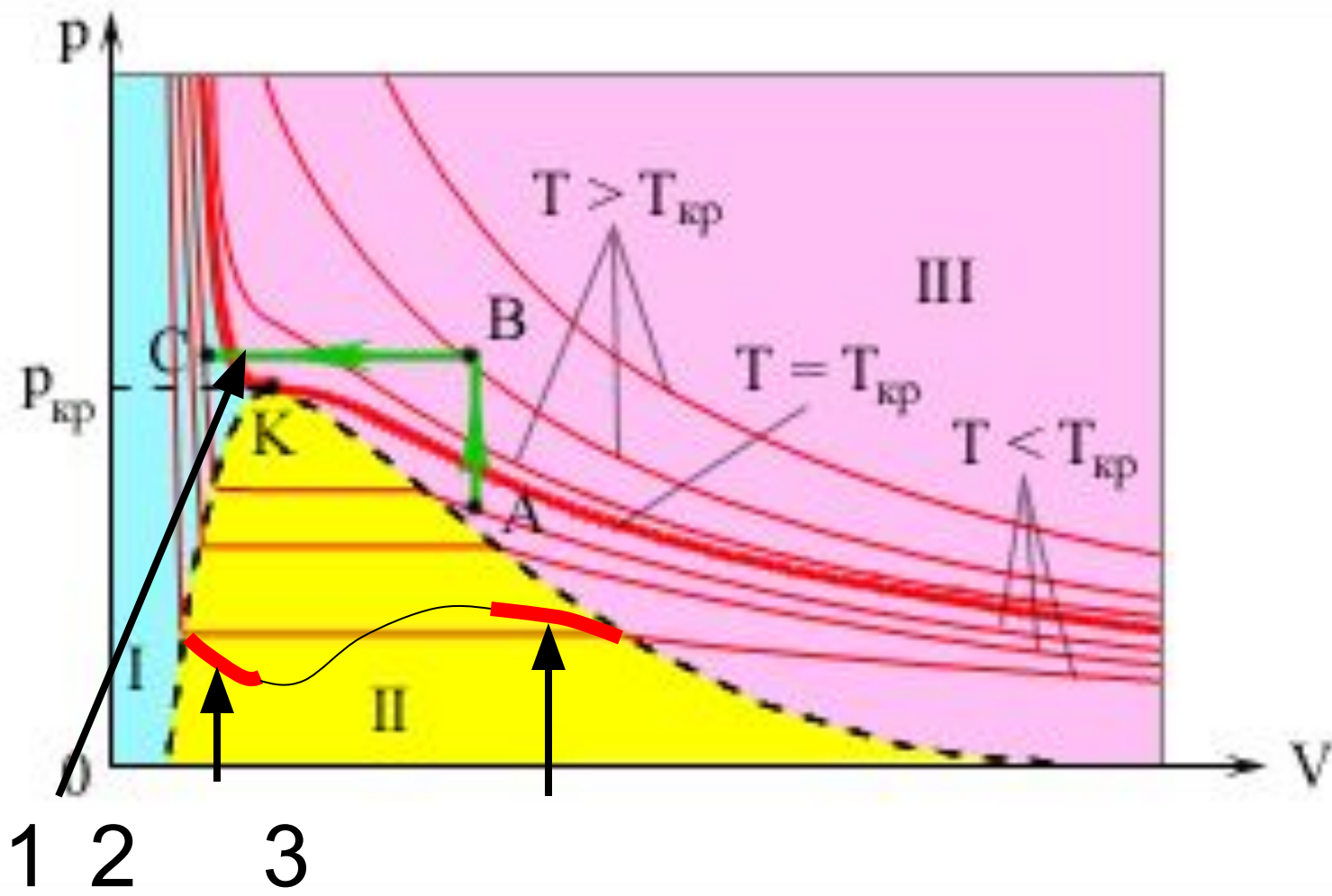
В случае испарения или конденсации справедливо уравнение Клапейрона-Клаузиуса

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{q}{T\Delta V}$$

здесь q – теплота фазового перехода для 1 моля.

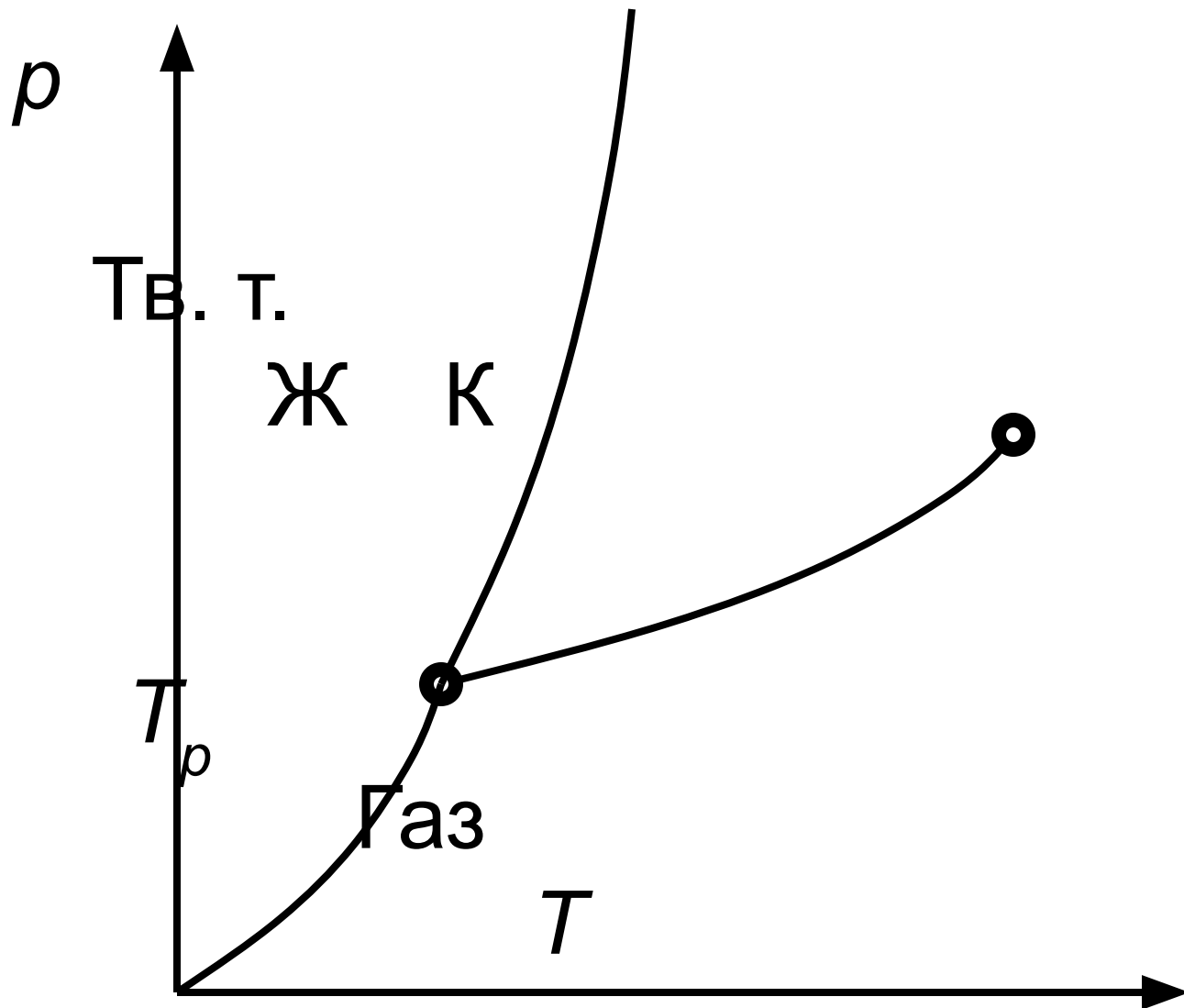
Фазовые диаграммы

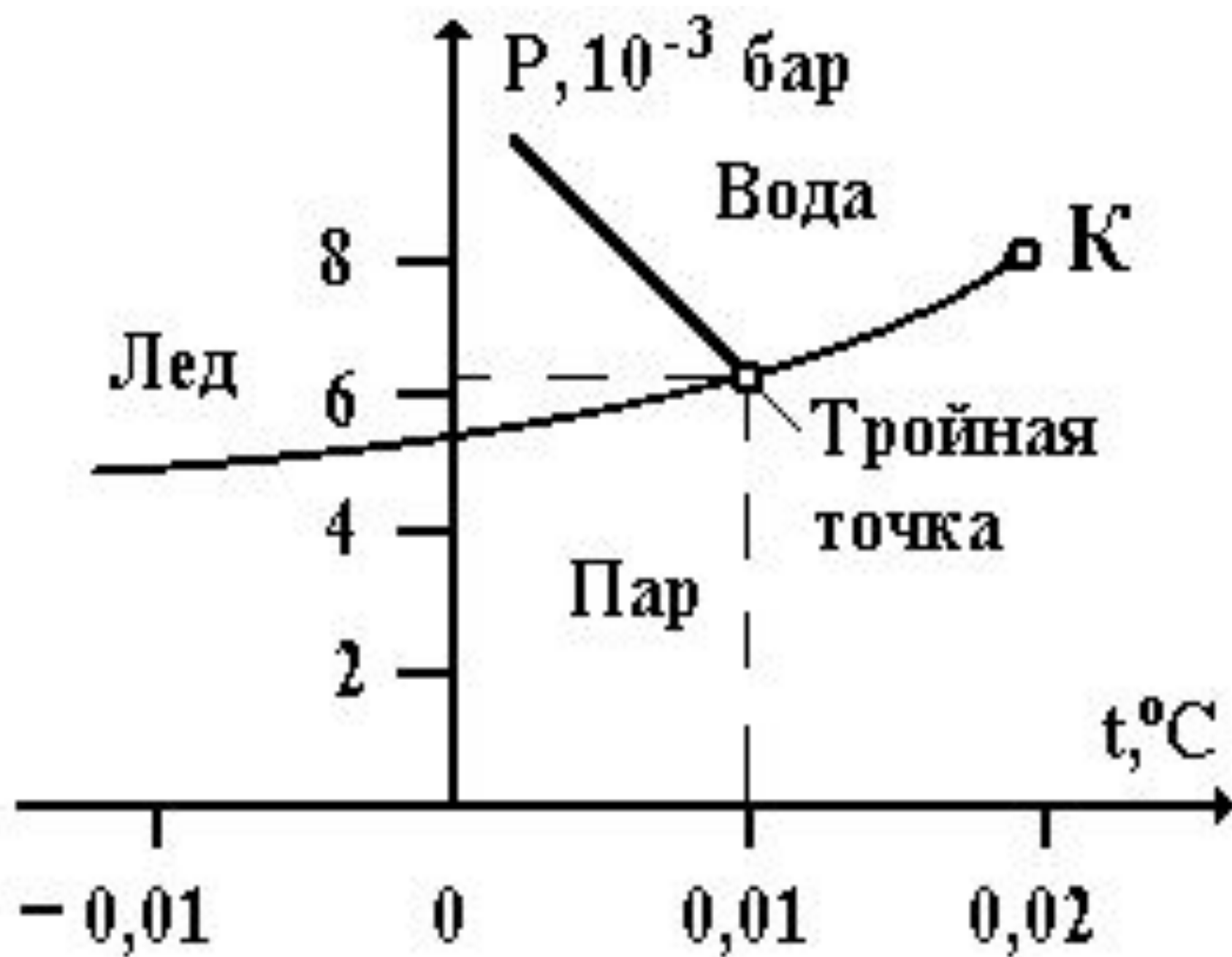
- 1) Переход из одной фазы в другую без расслаивания на две фазы, вещество остаётся однородным;
- 2) перегретая жидкость;
- 3) перенасыщенный пар.



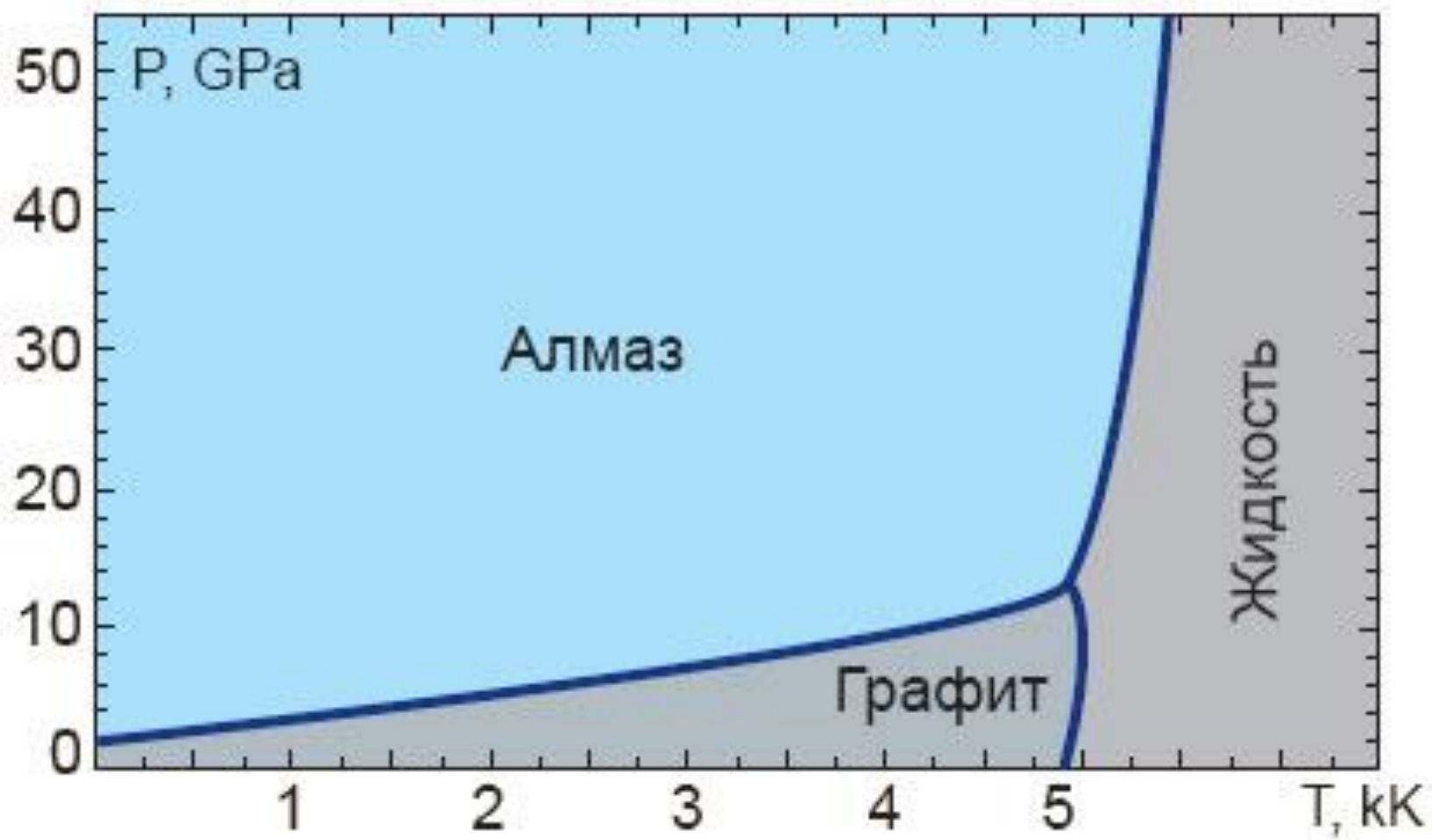
T_p – тройная точка на фазовой диаграмме определяет условия, при которых могут находиться в равновесии одновременно три фазы вещества.

Критическая точка – точка, соответствующая условиям, при которых исчезают отличия между жидкостью и её паром.
(1 бар = 10^5 Па \approx 1 атм)





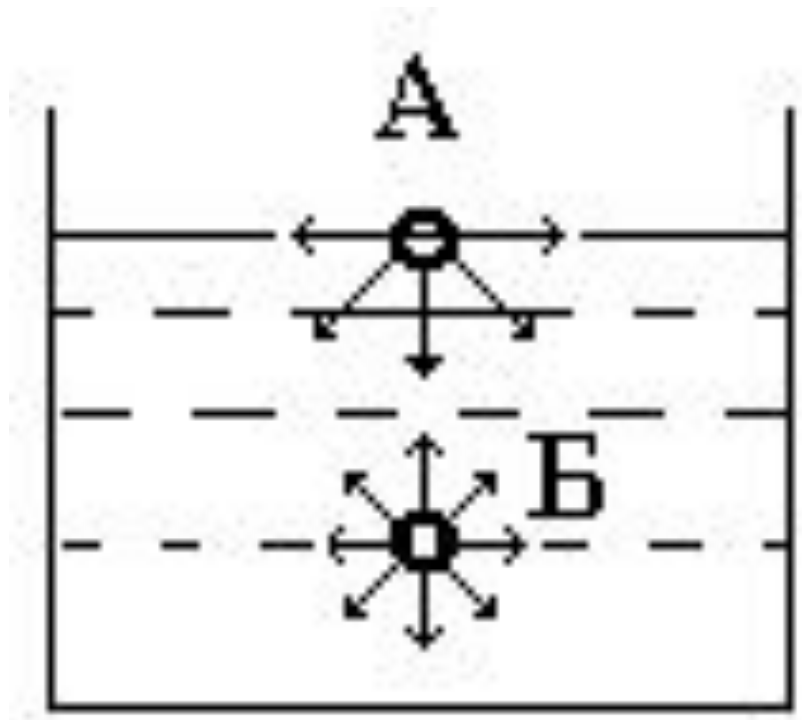
ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА УГЛЕРОДА



Вопрос № 43.

Поверхностные явления.
Коэффициент поверхностного
натяжения. Формула Лапласа.
Смачивание.

Равнодействующая сил притяжения, действующих на молекулу поверхностного слоя, направлена внутрь жидкости. Это означает, что такая молекула обладает некоторой избыточной энергией. Суммарная энергия таких молекул пропорциональна площади поверхности, а энергия – объёму.



Поэтому поверхностные явления особую роль играют, когда отношение поверхности к объёму велико (т.е. малые размеры и/или малые объёмы).

Основной характеристикой является коэффициент поверхностного натяжения – σ , Н/м.

Коэффициент поверхностного натяжения равен отношению силы, действующей на некоторый участок перпендикулярно к нему, к величине этого участка или это отношение работы по изменению поверхности жидкости к изменению величины поверхности.

$$\sigma = \frac{F}{\square} = \frac{A}{\Delta S}$$

Формула Лапласа

Вычислим добавочное давление в пузырьке жидкости через энергию на примере цилиндра.

Изменим радиус цилиндра r на Δr .

Изменение поверхности и поверхностной энергии

$$\Delta(2\pi r\sigma) = 2\pi\sigma\Delta r,$$

$$\Delta W = 2\pi\sigma\Delta r.$$

Изменение объёма

$$\Delta(\pi r^2 \Delta r) \approx 2\pi r \Delta r$$

Работа сил избыточного давления
(она же есть изменение энергии

$$\Delta A = -\Delta W)$$

$$\Delta A = -\Delta p \Delta V = -\Delta p 2\pi r \Delta r \Rightarrow$$

$$\Delta W = 2\pi \sigma \Delta r = \Delta p 2\pi r \Delta r \Rightarrow$$

$$\Delta p = \sigma / r$$

Добавочное давление для сферы

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r}$$

Для произвольной поверхности

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

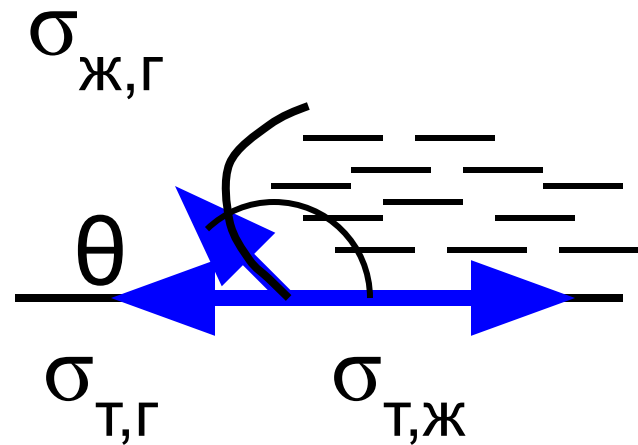
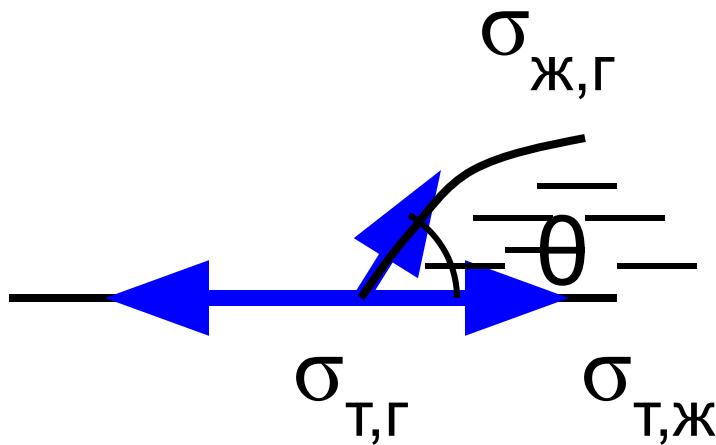
плоскости, в которых измеряют радиусы кривизны r_1 и r_2 , взаимно перпендикулярны.

Смачивание

При рассмотрении явлений на границе раздела различных сред нужно рассматривать суммарную поверхностную энергию всех трёх тел – вся система принимает конфигурацию, соответствующую минимуму суммарной энергии (поверхностной, в поле сил тяжести и т.п.).

В частности, сумма сил, в проекции на твёрдое тело, должна равняться нулю, или, согласно рисункам,

$$\sigma_{Т,Г} = \sigma_{Т,Ж} + \sigma_{Ж,Г} \cos \theta, \quad \sigma_{Т,Ж} = \sigma_{Т,Г} + \sigma_{Ж,Г} \cos \theta.$$



Если $\sigma_{т,г} > \sigma_{ж,г} + \sigma_{ж,г}$, то полное смачивание – жидкость неограниченно растекается по поверхности твёрдого тела.

Если $\sigma_{т,ж} > \sigma_{т,г} + \sigma_{т,ж}$, то полное несмачивание – поверхность, по которой жидкость граничит с твёрдым телом, стягивается в точку, жидкость отделяется от твёрдой поверхности.

Капиллярные явления

Капиллярные явления – поднятие жидкости (или опускание) на определённую высоту в тонкой трубке за счёт сил поверхностного натяжения.

Сила тяжести компенсируется силой натяжения

$$2\pi r\sigma = \rho g h \pi r^2 \Rightarrow h = \frac{2\sigma}{\rho g r}$$

