

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА И ТЕРМОДИНАМИКА

Основные положения и определения

Два подхода к изучению вещества.

Вещество состоит из огромного числа микрочастиц - атомов и молекул. Такие системы называют макросистемами. Огромное число частиц в макросистеме позволило разработать специальные методы их изучения. Существует два различающихся подхода: 1) термодинамика, 2) молекулярная (статистическая) физика

Термодинамика основана на нескольких постулатах (началах), которые не выводятся, а являются обобщением опытных фактов.

Молекулярная физика исходит из представлений о молекулярном строении вещества и использует методы теории вероятностей и математической статистики. Макроскопические (термодинамические) параметры вычисляются посредством усреднения по огромному числу состояний системы. Классическая теория опирается на классические законы движения молекул, квантовая статистика — на законы квантовой механики. Молекулярная физика раскрывает физическую природу величин, которыми оперирует термодинамика.

Термодинамика и молекулярная (статистическая) физика изучают один и тот же объект - макросистемы – только разными методами. Далее при изложении будем привлекать оба метода как взаимно дополняющие друг друга.

Основные представления молекулярно-кинетической теории (МКТ).

- ✓ Все тела состоят из огромного числа мельчайших частичек - атомов и молекул.
- ✓ Молекулы находятся в непрерывном хаотическом движении.
- ✓ Молекулы взаимодействуют между собой: на больших расстояниях притягиваются, на малых отталкиваются.

Количество вещества. Моль. Количество вещества в системе, т. е. число содержащихся в ней структурных единиц — атомов или молекул, измеряется в молях. Моль любого вещества содержит определенное число молекул, называемое числом Авогадро, равное числу атомов в 12 г углерода: $N_A \approx 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹. Для числа молей получим:

$$\nu = \frac{N}{N_A} = \frac{m}{\mu}$$

где N — число молекул в системе, $m = m_0 N$ — масса системы (m_0 — масса одной молекулы), $\mu = m_0 N_A$ — молярная масса вещества.

Общее начало термодинамики - Каково бы ни было начальное состояние тел изолированной системы, в ней в конце концов установится термодинамическое равновесие, в котором прекратятся все макроскопические процессы. Это означает, что будут равны нулю потоки любого типа (например, потоки массы и энергии). При термодинамическом равновесии макроскопические параметры системы не меняются со временем.

Температура характеризует состояние теплового равновесия макроскопической системы: во всех частях системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия, температура имеет одно и то же значение. Методы измерения температуры являются косвенными и опираются на некоторый согласованный выбор реперных точек. В температурной шкале Кельвина за реперную точку принята тройная точка воды (вода, пар и лед находятся в

равновесии). Температура тройной точки принята равной 273,16 К. При таком выборе интервал между точками плавления льда и кипения воды практически равен 100 К. Температура $T = 0$ называется абсолютным нулем.

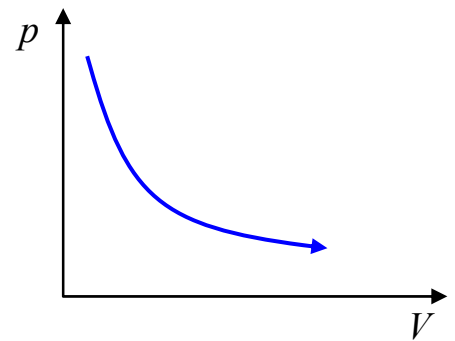
Уравнение равновесного состояния. Термодинамические параметры равновесного состояния (давление p , температура T , объем V или плотность ρ , молярная масса μ и др.) связаны уравнением состояния. Наиболее просто уравнение состояния выражается для идеального газа.

Идеальный газ – теоретическая модель газа, в которой пренебрегают размерами и взаимодействиями частиц газа и учитывают лишь их упругие столкновения. Уравнение состояния идеального газа (уравнение Клапейрона— Менделеева)

$$pV = \nu RT \quad (1)$$

($R \approx 8,31$ Дж/(моль • К) — универсальная газовая постоянная) хорошо выполняется для разреженных газов. Позже мы выведем это уравнение методами статистической физики.

Процесс изменения состояния называют равновесным (**квазистатическим**), если он происходит столь медленно, что каждое промежуточное состояние можно считать равновесным. Равновесные процессы являются обратимыми. Он может быть изображен, например, на диаграмме p, V некоторой кривой. Направление процесса показывают стрелкой.



Первое начало термодинамики

Первое начало термодинамики (ТД) – фундаментальный закон физики макросистем, является обобщением экспериментальных данных и представляет собой закон сохранения энергии в самом общем виде.

Внутренняя энергия макросистемы равна сумме кинетической энергии хаотического движения молекул, потенциальной энергии взаимодействия молекул между собой и внутренней энергии самих молекул. Внутренняя энергия не включает потенциальную энергию системы во внешних полях и кинетическую энергию системы как целого.

Внутренняя энергия U является функцией состояния системы и не зависит от того, каким путем мы привели систему в данное состояние. Приращение внутренней энергии определяется только конечным и начальным состояниями и не зависит от процесса, который перевел систему из одного состояния в другое.

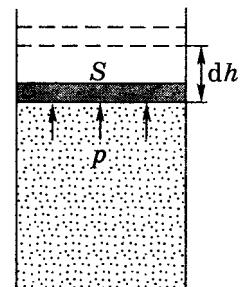
Работа, совершаемая макросистемой. Рассмотрим сначала макросистему в виде газа в цилиндрическом сосуде под поршнем. При малом перемещении поршня на dh газ совершает работу

$$\delta A = Fdh = pSdh = pdV,$$

где dV - приращение объема, S - площадь поршня. Так как работа не является функцией состояния, то бесконечно малая работа обозначена δA , чтобы отличить ее от бесконечно малого изменения функции (дифференциала). Итак

$$\delta A = pdV, \quad (2)$$

При перемещении поршня давление может изменяться. Поэтому работа газа при конечном изменении объема от V_1 до V_2 равна



$$A = \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV \quad (3)$$

Формулы (2), (3) справедливы не только для газов, но и для других простых систем, например, для жидкостей. На графике p, V работа численно равна площади под графиком, и эта площадь зависит от вида кривой, то есть от процесса.

Количество теплоты. В отличие от механической энергии, которая может изменяться только за счет работы, внутренняя энергия может изменяться как за счет работы, так и при контакте с телами, имеющими другую температуру, т.е. в процессе теплообмена.

Энергия, переданная при теплообмене (подведении тепла), называется количеством теплоты или теплотой и обозначается Q . Теплота считается положительной, если система получает энергию, и отрицательной, если отдает.

Первое начало термодинамики утверждает: приращение внутренней энергии макросистемы равно сумме совершенной над системой работы всех внешних сил и количества переданного системе тепла:

$$U_2 - U_1 = Q + A' \quad (4)$$

Для квазистатических процессов $A' = -A$, где A - работа, производимая самой системой над внешними телами. В этом случае первое начало термодинамики переписывается в виде:

$$Q = \Delta U + A \quad (5)$$

Все входящие в (4) величины являются алгебраическими, то есть могут быть как положительными, так и отрицательными: если $Q > 0$, то тепло подводится к системе, если $A > 0$, то система совершает положительную работу над внешними телами, если $\Delta U > 0$, то $U_2 > U_1$.

Первое начало ТД в дифференциальном виде имеет вид

$$\delta Q = dU + \delta A \quad (6)$$

(δQ - не приращение какой-либо функции, а элементарное (малое) количество теплоты в данном процессе). Используя уравнение (2), запишем первое начало термодинамики для простой системы, получившей бесконечно малое количество теплоты:

$$\delta Q = dU + pdV \quad (7)$$

Иногда закон сохранения энергии формулируют как невозможность создания вечного двигателя первого рода (который производил бы работу из ничего).

Теплоемкость идеального газа

Внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры, причем изменяется пропорционально температуре в широком диапазоне температур. Эту пропорциональность можно выразить формулой

$$U = \nu C_V T, \quad (8)$$

где C_V - коэффициент пропорциональности; смысл такого обозначения выяснится чуть позже.

Теплоемкостью тела (системы) называется количество теплоты, которое нужно сообщить телу, чтобы повысить его температуру на один кельвин:

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

(измеряется в Дж/К). Используются также удельная $c_{уд}$ и молярная C теплоемкости:

$$c_{уд} = \frac{1}{m} \frac{\delta Q}{dT}, \quad C = \frac{1}{\nu} \frac{\delta Q}{dT}, \quad (9)$$

которые соответственно отнесены к единице массы и к одному молю вещества. Из приведенных формул следует, что $c_{уд} = C / \mu$, где μ - молярная масса. Величина теплоемкости, как и δQ , зависят от процесса.

Изохорный процесс $V = const$. Из уравнений (7), (9) в этом случае для молярной теплоемкости следует

$$C = \frac{1}{\nu} \frac{\delta Q}{dT} = \frac{1}{\nu} \frac{dU}{dT} = C_V.$$

Итак, введенный ранее коэффициент C_V является молярной теплоемкостью газа при постоянном объеме.

Для произвольного процесса из (7)-(9) получим

$$C = \frac{1}{\nu} \frac{(dU + pdV)}{dT} = C_V + \frac{1}{\nu} \frac{pdV}{dT}.$$

Изобарный процесс $p = const$. Из уравнения состояния идеального газа в этом случае следует $pdV = \nu R dT$. Молярную теплоемкость при постоянном давлении найдем из уравнений (7)-(9):

$$C = \frac{1}{\nu} \frac{(dU + pdV)}{dT} = C_V + \frac{1}{\nu} \frac{pdV}{dT} = C_V + R.$$

Полученное уравнение

$$C_p = C_V + R. \quad (10)$$

называется уравнением Р.Майера.

Важной характеристикой газов является отношение теплоемкостей

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V}, \quad (11)$$

которое называют постоянной адиабаты. Из формул (10), (11) следует

$$C_V = \frac{R}{\gamma - 1}, \quad C_p = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}.$$

Величину γ приводят в справочниках, для разных газов эта величина лежит в диапазоне 1,3...1,67.

Адиабатический процесс

Это квазистатический процесс без теплообмена с окружающей средой, поэтому $\delta Q = 0$ и первое начало термодинамики принимает вид:

$$0 = \nu C_V dT + pdV. \quad (12)$$

где $C_V = R/(\gamma - 1)$. Из уравнения состояния $pV = \nu RT$ следует

$$pdV + Vdp = \nu R dT.$$

Подставляя в (12), получим

$$0 = pdV + VdP + (\gamma - 1)pdV = VdP + \gamma pdV,$$

или

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

После интегрирования:

$$\ln(p) = -\gamma \ln V + const.$$

Это соотношение можно переписать в виде

$$\ln(pV^\gamma) = const.$$

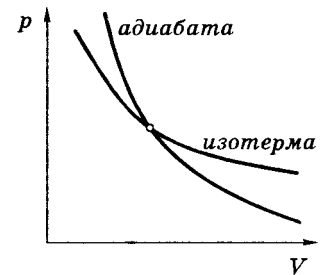
Следовательно

$$pV^\gamma = const \quad (13)$$

Это уравнение называют уравнением Пуассона или уравнением адиабаты. Его можно представить в других переменных, исключив, например, давление ($p = \nu RT/V$):

$$TV^{\gamma-1} = const. \quad (14)$$

Поскольку $\gamma > 1$, то адиабата спадает быстрее, чем изотерма $pV = const$ (рис).



Политропический процесс

Политропическим называется процесс, теплоемкость которого постоянна ($C = const$). В этом случае

$$\nu C dT = \nu C_V dT + pdV.$$

или

$$0 = \nu(C_V - C)dT + pdV.$$

Дальнейшие вычисления проводятся как и для адиабатического процесса:

$$0 = (pdV + VdP) \left(1 - \frac{C}{C_V}\right) + (\gamma - 1)pdV = \left(\gamma - \frac{C}{C_V}\right)pdV + \left(1 - \frac{C}{C_V}\right)Vdp,$$

$$(C_V - C) \frac{dp}{p} = -(C_p - C) \frac{dV}{V}.$$

После интегрирования:

$$\ln(p) = -n \ln V + const.$$

$$pV^n = const, \quad (14)$$

где

$$n = \frac{C_p - C}{C_V - C} \quad (15)$$

- показатель политропы. Из выражения (15) выразим теплоемкость при политропическом процессе

$$C = \frac{nC_V - C_p}{n-1}. \quad (16)$$

Для адиабатического процесса $n = \gamma$ и из (16) следует $C = 0$.

Для изотермического процесса $n = 1$ и $C = \infty$.

Для изобарного процесса $n = 0$ ($pV^n = pV^0 = p = const$) и $C = C_p$.

Для изохорного процесса $n \rightarrow \infty$ ($p^{1/n}V = p^0V = V = const$) и $C = C_V$.