

ОСНОВИ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ФІЗИКИ Й ТЕРМОДИНАМІКИ

Статистичний і термодинамічний методи дослідження.

Молекулярна фізика й термодинаміка - розділи фізики, у яких вивчаються макроскопічні процеси в тілах, пов'язані з величезним числом атомів, що втримуються в тілах, і молекул.

Молекулярна фізика являє собою розділ фізики, що вивчає будову й властивості речовин, виходячи з так званих молекулярно-кінетичних уявлень. Згідно із цими уявленнями:

1. Будь-яке тіло - тверде, рідке або газоподібне складається з великої кількості досить малих відособлених часток - молекул.
2. Молекули всякої речовини перебувають у нескінченному хаотичному русі (наприклад, броунівський рух).
3. Використовується ідеалізована модель ідеального газу, згідно з якою:
 - а). Власний об'єм молекул газу занадто малий у порівнянні з об'ємом посудини (розрідженість).
 - б). Між молекулами відсутні сили взаємодії.
 - в). Зіткнення молекул газу між собою й зі стінками посудини абсолютно пружні.
4. Макроскопічні властивості тіл (тиск, температура й ін.) описуються за допомогою статистичних методів, основним поняттям яких є статистичний ансамбль, тобто описується поведінки великої кількості часток через уведення середніх характеристик (середня швидкість, енергія) усього ансамблю, а не окремої частки.

Термодинаміка на відміну від молекулярно-кінетичної теорії вивчає макроскопічні властивості тіл, не цікавлячись їх макроскопічною картиною.

Термодинаміка - розділ фізики, що вивчає загальні властивості макроскопічних систем, що перебувають у стані термодинамічної рівноваги, і процеси переходу між цими станами.

В основі термодинаміки лежать 3 фундаментальних закону, названих початками термодинаміки, установлених на підставі узагальнення великої сукупності досліджуваних фактів.

Молекулярно-кінетична теорія й термодинаміка взаємно доповнюють один одного, утворюючи єдине ціле, але відрізняючись різними методами дослідження.

Термодинамічна система - сукупність макроскопічних тіл, які взаємодіють і обмінюються енергією як між собою, так і з іншими тілами. Стан системи задається термодинамічними параметрами - сукупність фізичних величин, що характеризують властивості термодинамічної системи, звичайно в якості параметрів стану, що вибирають, є температура, тиск і питомий об'єм.

Температура - фізична величина, що характеризує стан термодинамічної рівноваги макроскопічної системи.

$[T] = K$ - термодинамічна шкала, $[t] = ^\circ C$ – міжнародна практична шкала. Зв'язок термодинамічної й м/н практичної температури: $T = t + 273$, наприклад, при $t = 20\ ^\circ C$ $T = 293\ K$.

Питомий об'єм - це об'єм одиниці маси. Коли тіло однорідне тобто $\rho = \text{const}$, то макроскопічні властивості однорідного тіла можуть характеризувати об'єм тіла V .

Молекулярно-кінетична теорія (м. к. т) ідеальних газів.

§1 Закони ідеальних газів.

У молекулярно – кінетичної теорії використовується ідеалізована модель ідеального газу.

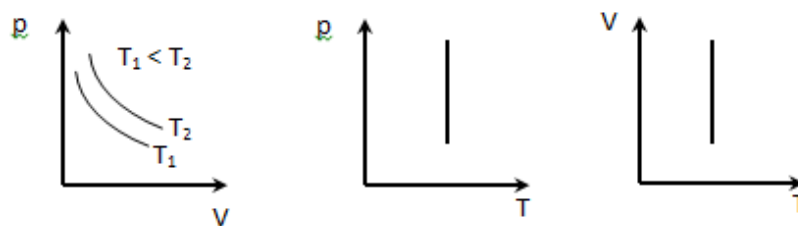
Ідеальним газом називається газ, молекули якого не взаємодіють один з одним на відстані й мають мізерно малі власні розміри.

У реальних газів молекули зазнають дії сили міжмолекулярної взаємодії. Однак H_2, He, O_2, N_2 при нормальних умовах ($T = 273\ K, p = 1,01 \cdot 10^5\ Pa$) можна приблизно вважати ідеальним газом.

Процес, при якому один з параметрів (p, V, T, S) залишаються постійними, називаються ізопроцесами.

1. **Ізотермічний процес** $T = \text{const}, m = \text{const}$, описуються **законом Бойля-Мариотта**:

$$pV = \text{const}$$

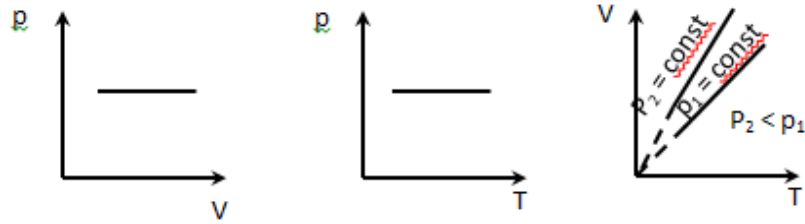


2. **Ізобаричний процес** $p = \text{const}$ описується **законом Гей-Люсака**

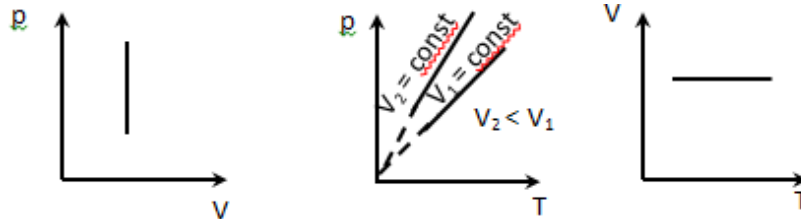
$$V = V_0 (1 + \alpha t);$$

$$V = V_0 \alpha T$$

α – термічний коефіцієнт об'ємного розширення $\alpha = \frac{1}{273} \text{ град}^{-1}$



3. Ізохорний процес $V = \text{const}$



Описується законом Шарля

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

$$p = p_0 \alpha T$$

α - характеризує залежність об'єму від температури. α дорівнює відносній зміні об'єму газу при нагріванні його на 1 K. Як показує досвід, α однаковий для всіх газів і рівний $\alpha = \frac{1}{273} K^{-1}$.

Моль речовини. Число Авогадро. Закон Авогадро.

Атомною масою (A_r) хімічного елемента називається відношення маси атома цього елемента до 1/12 маси атома ізотопу вуглецю C^{12}

$A_r = \text{CINT}(A)$ (A в таблиці Менделєєва)

$$A_{\frac{1}{2}H} = 1; \quad A_{\frac{2}{2}He} = 4; \quad A_{\frac{16}{8}O} = 16; \quad A_{\frac{14}{7}N} = 14 \text{ и т. д.}$$

Молекулярною масою (M_r) речовини називається відношення маси молекули цієї речовини до 1/12 маси атома ізотопу вуглецю C^{12}

$$M_{H_2} = 2; \quad M_{O_2} = 32; \quad M_{N_2} = 28; \quad M_{\text{возд}} = 29; \quad M_{He} = 4; \quad M_{CO_2} = 44.$$

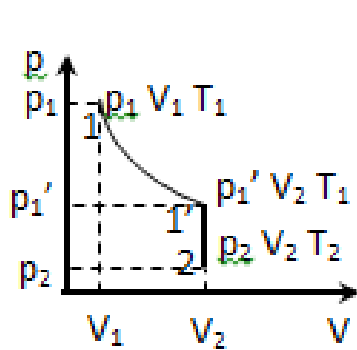
Одиниця маси, рівна 1/12 маси атома C називається атомною одиницею маси (а.о.м.) $m = 1 \text{ а.о.м.} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$

Кількість речовини, у якому міститься число часток (атомів або молекул) рівне числу атомів в 12 г (0.012 кг) ізотопу вуглецю $^{12}_6C$ називається молем.

Число частиць, що містяться у молі речовини називається числом Авогадро.

$$N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{моль}}$$

Масу моля називають молярною масою μ . Молярна маса дорівнює відношенню маси до кількості молів ν , яке в ньому міститься



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

$$\mu = N_A \cdot M_r \cdot m_{eg} \quad \mu_{C^{12}} = N_A \cdot 12 \cdot m_{eg} = 12 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}}$$

$$N_A = \frac{1}{1 \text{ а. е. м}} = \frac{1}{m_{eg}}$$

$$m_{eg} = \frac{1}{N_A}$$

$\mu = M_r$, но ,але M_r – безрозмірна величина, а $[\mu] = \text{кг/моль}$

$$\mu_{O_2} = 32 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}; \mu_{H_2} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}; \mu_{N_2} = 28 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль};$$

$$\mu_{\text{возд}} = 29 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}; \mu_{He} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}.$$

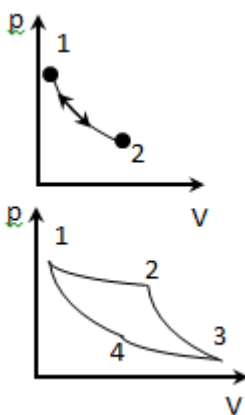
Закон Авогадро: моли будь-яких газів при нормальних умовах ($T = 273 \text{ K}$, $p = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Па}$) займають однаковий об'єм рівний $22,41 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль}$.

2 Рівняння Менделєєва-Клапейрона

Усяка система може перебувати в різних станах, що відрізняються температурою, тиском, об'ємом і т. ін.

Величини p , V , T і ін., що характеризують стан системи, називаються параметрами стану.

Якщо який-небудь із параметрів міняється усередині системи від точки до точки, то такий стан називається **нерівноважним**. Якщо параметри системи у всіх точках однакові при незмінних зовнішніх умовах, то такий стан називається **рівноважним**.



Усякий процес, тобто перехід системи з одного стану в інше пов'язано з порушенням рівноваги системи. Однак нескінченно повільний процес буде складатися з послідовності рівноважних станів. Такий процес називається **рівноважним**. При досить повільному протіканні реальні процеси можуть наближатися до рівноважного. Рівноважний процес є оборотним, тобто система переходить зі стану 1 у стан 2 і назад 2 - 1, проходячи через ті самі проміжні стани. Процес, при якому система, пройшовши ряд проміжних станів, повертається у початковий стан, називається **круговим процесом або циклом**: процес 1-2-3-4-1 на

рисунку. Зв'язок між параметрами стану називається **рівнянням стану**: $f(p, V, T) = 0$

Клапейрон, використовуючи закони Бойля-Мариотта й Шарля вивів рівняння стану ідеального газу.

$$1 - 1': T = \text{const} - \text{закон Бойля - Мариотта: } p_1 V_1 = p_1' V_2;$$

1' – 2: $V = \text{const}$ – закон Шарля:

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

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

т. як стани 1 і 2 обрані довільно, то для даної маси газу величина залишається постійної

$$\frac{pV}{T} = \text{const} = B \quad \text{– рівняння Клапейрона}$$

B - газова постійна, різна для різних газів.

Менделєєв об'єднав рівняння Клапейрона із законом Авогадро

($pV_m = RT$ – для 1 – го моля) V_m - молярний об'єм

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

Рівняння Менделєєва-Клапейрона

R - універсальна (молярна) газова постійна

$$R = \frac{pV_m}{T} = \frac{1,01 \cdot 10^5 \cdot 22,41 \cdot 10^{-3}}{273} = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

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

$$[R] = \frac{\frac{\text{Па} \cdot \text{м}^3}{\text{моль}}}{\text{К}} = \frac{\frac{\text{Н}}{\text{м}^2} \cdot \text{м}^3}{\text{моль} \cdot \text{К}} = \frac{\text{Н} \cdot \text{м}}{\text{моль} \cdot \text{К}} = \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

$$p = \text{const} \quad V_1 \rightarrow V_2;$$

$$A = p(V_2 - V_1);$$

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

Фізичний зміст R : чисельно дорівнює роботі, чиненої газом при ізобаричному ($p = \text{const}$) нагріванні одного моля газу ($\frac{m}{\mu} = \nu = 1$) на один Кельвін ($\Delta T = 1 \text{ K}$).

$$\text{Введемо постійну Больцмана} \quad k = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$$

тоді

$$pV_m = RT \Rightarrow \frac{RT}{V_m} = \frac{k \cdot N_A \cdot T}{V_m} = nkT$$

$$n = \frac{N_A}{V_m} = \frac{N}{V}; \quad N = \nu \cdot N_A \quad V = \nu \cdot V_m$$

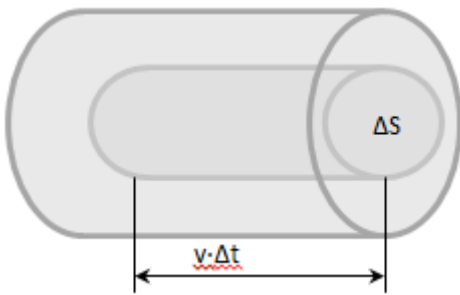
$$p = n k T$$

p - тиск ідеального газу при даній температурі прямо пропорційний концентрації його молекул (або густині газу). При однакових p і T усі гази містять в одиниці об'єму однакове число молекул.

n - концентрація молекул (число молекул в одиниці об'єму). Число молекул, що містяться при нормальних умовах в 1 м^3 називається числом Лошмидта

$$N_L = \frac{P_0}{kT_0} = 2,68 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$$

§3 Основне рівняння молекулярно-кінетичної теорії (м.к.т.) газів.



При безладному русі частки газу зустрічаються між собою й зі стінками посудини. Механічна дія цих ударів по стінках посудини сприймається як тиск на стінки. Виділимо на стінці посудини якусь елементарну площину ΔS і знайдемо тиск, надаваний на цей майданчик.

Імпульс, одержуваний розглянутої стінкою, у результаті удару однієї молекули буде рівний

$$m_0 V_x + P_{\text{ст}} = -m_0 V_x + P'_{\text{ст}}$$

$$P'_{\text{ст}} = 2m_0 V_x$$

m_0 - маса однієї молекули

2-й закон Ньютона можна записати у вигляді:

$$F dt = d(mV_x)$$

$$F_i dt = F_{i\text{сп}} \cdot \Delta t_i$$

Δt_i - час між двома послідовними зіткненнями i - ї молекули з даною стінкою

$$\Delta t_i = \frac{2\ell}{v_x}$$

$$f_i = \frac{2m_i v_{ix}^2}{2\ell} \quad m_1 = m_2 = \dots m_i = m$$

$$f_{i\text{сп}} = \frac{m v_{ix}^2}{\ell}$$

$$\bar{F} = \sum_{i=1}^n f_{i\text{сп}} = \sum_{i=1}^n \frac{m v_{ix}^2}{\ell}$$

Усі напрямки рівноправні:

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

$$v_x^2 = v_y^2 = v_z^2 = \frac{1}{3} v_i^2$$

$$\bar{F} = \sum_{i=1}^n \frac{mv_i^2}{3\ell} = \frac{m}{3\ell} \sum_{i=1}^n v_i^2$$

Введемо середньоквадратичну швидкість, що характеризує всю сукупність молекул:

$$v_{\text{ср.кв}} = \sqrt{\frac{v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_i^2 + \dots + v_N^2}{N}}$$

Тиск

$$P = \frac{F}{\ell^2} = \frac{m}{3\ell^3} \cdot \frac{N}{1} \left(\frac{v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_N^2}{N} \right) = \frac{2mN}{3\ell^3} \cdot \frac{v_{\text{ср.кв}}^2}{2}$$

$$\ell^3 = V;$$

$$P = \frac{2N}{3V} \cdot \frac{mv_{\text{ср.кв}}^2}{2} = \frac{2N}{3V} \varepsilon_0;$$

$$\varepsilon_0 = \frac{mv_{\text{ср.кв}}^2}{2}$$

$$P = \frac{1}{3} nm_0 v_{\text{ср.кв}}^2 \text{ - основне рівняння МКТ}$$

$$PV = \frac{2}{3} N \varepsilon_0$$

$$W_k = N \varepsilon_0$$

$$PV = \frac{2}{3} W_k$$

З рівняння Менделєєва - Клапейрона:

$$pV_m = RT \Rightarrow RT = \frac{1}{3} \mu v_{\text{ср.кв}}^2 \Rightarrow v_{\text{ср.кв}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}$$

$$\mu = m_0 N_A \Rightarrow v_{\text{ср.кв}} = \sqrt{\frac{3RT}{m_0 N_A}} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}}$$

§4 Закон Максвелла про розподіл по швидкостях і енергіям

Закон розподілу молекул ідеального газу по швидкостях, теоретично отриманий Максвеллом в 1860 г. визначає, яке число dn молекул однорідного ($p = \text{const}$) одноатомного ідеального газу із загального числа N його молекул в одиниці об'єму має при даній температурі T швидкості, які лежать в інтервалі від v до $v + dv$.

Для висновку функції розподілу молекул по швидкостях $f(v)$ рівної відношенню числа молекул dn , швидкості яких лежать в інтервалі $v, v + dv$ до загального числа молекул N і величині інтервалу dv

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

Максвелл використовував дві пропозиції:

а) усі напрямки в просторі рівноправні й тому будь-який напрямок руху частки, тобто будь-який напрямок швидкості однаково ймовірний. Цю властивість іноді називають властивістю ізотропності функції розподілу.

б) рух по трьом взаємно перпендикулярним осям незалежні тобто х-компоненти швидкості v_x не залежить від того яке значення її компонентів v_y або v_z . тоді висновок $f(v)$ робиться спочатку для одного компонента v_x , а потім узагальнюється на всі координати швидкості.

Уважається також, що газ складається з дуже великого числа N тотожних молекул, що перебувають у стані безладного теплового руху при однаковій температурі. Силкові поля на газ не діють.

Функції $f(v)$ визначає відносне число молекул $dn(v)/N$ швидкості яких лежать в інтервалі від v до $v + dv$ (наприклад: газ має $N = 10^6$ молекул, при цьому $dn = 100$ молекул мають швидкості від v до $v + dv$ (наприклад: газ має $N = 10^6$ молекул, при цьому $dn = 100$ молекул мають швидкості від $v = 100$ до $v + dv = 101$ м/с ($dv = 1$ м/с) тоді

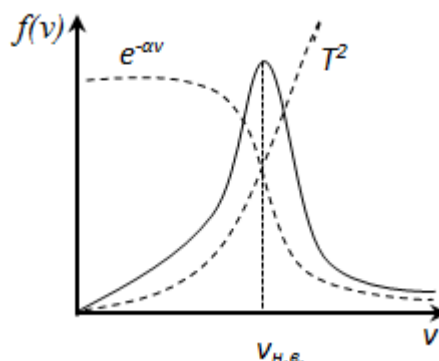
$$f(v) = \frac{100}{10^6 \cdot 1} = 10^{-4}$$

Використовуючи методи теорії ймовірностей, Максвелл знайшов функцію $f(v)$ - закон розподілу молекул ідеального газу по швидкостях:

$$f(v) = 4\pi(m_0/2\pi kT)^{3/2} v^2 \cdot e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}}$$

$f(v)$ залежить від роду газу (від маси молекули) і від параметра стану (від температури T)

$f(v)$ залежить від відношення кінетичної енергії молекули, що відповідає розглянутій швидкості $v \left(\frac{m_0 v^2}{2} \right)$ до величини kT , що характеризує середню теплову енергію молекул газу.



При малих v $\Delta v^2 \gg \Delta e^{-2v^2}$ і функція $f(v)$ змінюється практично по параболі v^2 . При зростанні v множник e^{-2v^2} зменшується швидше, чим росте множник

v^2 , т.т. є max функції $f(v)$. Швидкість, при якій функція розподілу молекул ідеального газу по швидкостях максимальна, називається **найбільш імовірною швидкістю** $v_{н.в}$ знайдемо з умови

$$f'_0(v) = 0 \quad \frac{d}{dv}(f(v)) = 0$$

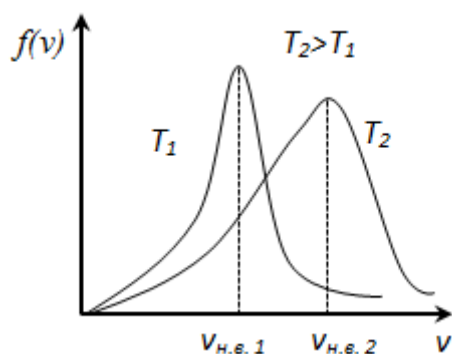
$$\frac{d}{dv} \left(v^2 e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} \right) = 2v e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} - 2v^2 \cdot \frac{m_0 v^2}{2kT} e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} = 2v e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} \left(1 - \frac{m_0 v^2}{kT} \right) = 0$$

$$v_{н.в} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}$$

$$v \sim \sqrt{T},$$

отже, з ростом температури найбільш імовірна швидкість росте, але площа S , обмежена кривою функції розподілу залишається незмінною, тому що з умови

нормировки $\int_0^{\infty} f(v) dv = 1$ (тому що ймовірність достовірної події рівна 1), тому при підвищенні температури крива розподілу $f(v)$ буде розтягуватися й знижуватися.



У статистичній фізиці середнє значення якої-небудь величини визначається як інтеграл від 0 до нескінченності добутку величини на густину імовірності цієї величини (статистична вага)

$$\langle X \rangle = \int_0^{\infty} x f(x) dx$$

Тоді середня арифметична швидкість молекул

$$v_{ср} = \int_0^{\infty} v f(v) dv = \int_0^{\infty} v \cdot 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot v^2 e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} \cdot dv$$

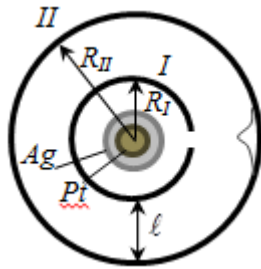
і інтегруючи в роздільній одержали

$$v_{ср} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}$$

Швидкості, що характеризують стан газу

- $v_{н.в} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}$
- $v_{ср} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}$
- $v_{ср.кв.} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}$

§5 Експериментальна перевірка закону розподілу Максвелла - досвід Штерна



Уздовж осі внутрішнього циліндра з щілиною натягнутий платиновий дріт, покритий шаром срібла, який нагрівається струмом. При нагріванні срібло випаровується, атоми срібла вилітають через щілину й попадають на внутрішню поверхню другого циліндра. Якщо обое циліндра нерухливі, то всі атоми незалежно від їхньої швидкості попадають у те саме місце B . При обертанні циліндрів з кутовою швидкістю ω атома срібла потраплять у крапки B', B'' і так далі. По величині ω , відстані l і зсуву $x = BB'$ можна обчислити швидкість атомів, що потрапили в крапку B' .

$$x = \omega \frac{l}{v} R_{II};$$

$$v = \frac{\omega l}{x} R_{II}$$

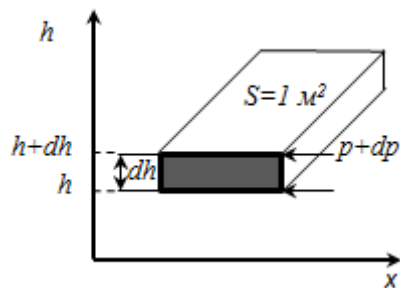
Зображення щілини виходить розмитим. Досліджуючи товщину обложеного шару, можна оцінити розподіл молекул по швидкостях, яке відповідає максвелловському розподілу.

§6 Барометрична формула

Розподіл Больцмана

Дотепер розглядалася поведінка ідеального газу, не підданого впливу зовнішніх силових полів. З досвіду добре відомо, що при дії зовнішніх сил рівномірне поширення часток у просторі може порушитися. Так під дією сили тяжіння молекули прагнуть опуститися на дно посудини. Інтенсивний тепловий рух перешкоджає осадженню, і молекули поширюються так, що їх концентрація поступово зменшується в міру збільшення висоти.

Виведемо закон зміни тиску з висотою припускаючи, що поле тяжіння однорідне, температура постійна й маса всіх молекул однакова. Якщо атмосферний тиск на висоті h рівно p , то на висоті $h + dh$ воно рівно $p + dp$ (при $dh > 0$, $dp < 0$, тому що p зменшується зі збільшенням h).



Різниця тиску на висотах h і $h+dh$ ми можемо визначити як вагу молекул повітря ув'язненого в об'ємі із площею підстави рівної 1 і висотою dh .

$$p - (p + dp) = \rho \cdot g \cdot dh$$

ρ - густина на висоті h , і тому що

$$dh \rightarrow 0, \text{ то } p = \text{const.}$$

Тоді

$$dp = -\rho \cdot g \cdot dh$$

З рівняння Менделєєва-Клапейрона.

$$pV = \frac{m}{\mu}RT \Rightarrow \rho = \frac{m}{V} = \frac{p\mu}{RT}$$

Тоді

$$dp = -\frac{\mu g}{RT} \cdot p \cdot dh$$

Або

$$\frac{dp}{p} = -\frac{\mu g}{RT} dh$$

Зі зміною висоти від h_1 до h_2 тиск змінюється від p_1 до p_2

$$\int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = - \int_{h_1}^{h_2} \frac{\mu g}{RT} dh$$

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\mu g}{RT} (h_2 - h_1)$$

Пропотенціюємо дане вираження

$$(e^{\ln x} = x)$$

$$\frac{p_2}{p_1} = e^{-\frac{\mu g}{RT}(h_2 - h_1)}$$

$$p_2 = p_1 e^{-\frac{\mu g}{RT}(h_2 - h_1)}$$

Барометрична формула, показує, як міняється тиск із висотою

При $h_2 = h_1 = 0$ $p_2 = p_3 = p_{0\text{атм}}$

Тоді

$$p = p_0 e^{-\frac{\mu g h}{RT}}$$

Т.як

$$p = n \cdot k \cdot T,$$

а

$$p_0 = n_0 k T,$$

то

$$n = n_0 e^{-\frac{\mu g h}{RT}}$$

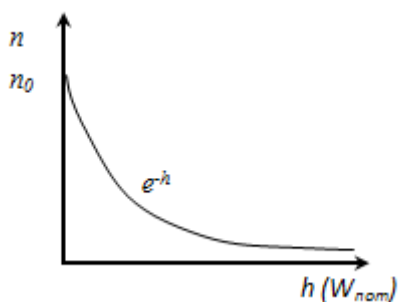
n – концентрація молекул на висоті h ,
 n_0 – концентрація молекул на висоті $h = 0$.

Т.як

$$\mu = m_0 \cdot N_A$$

$$R = kN_A,$$

то



$$n = n_0 e^{-\frac{mgh}{kT}}$$

$$W_{n=m_0gh} -$$

потенційна енергія молекул у поле тяжіння

$$n = n_0 e^{-\frac{W_n}{kT}}$$

– розподіл Больцмана в зовнішньому потенційному полі. З нього випливає, що при $T = \text{const}$ густина газу більше там, де менше потенційна енергія молекул.

§7 Спробне визначення постійної Авогадро

Ж. Перрен (французький вчений) в 1909 р. досліджував поведінку броунівських частинок в емульсії гуммигута (сік дерев) з розмірами

Емульсія містилася у плоску скляну кювету глибиною 0,1 мм і розглядалася за допомогою мікроскопа, який мав глибину поля зору - 1мкм. Переміщаючи мікроскоп у вертикальному напрямку можна було досліджувати розподіл броунівських часток по висоті.

Застосувавши до них розподіл Больцмана можна записати

$$n = n_0 e^{-\frac{(m-m_2)gh}{RT}} \quad \text{-де } m \text{ - маса частки}$$

m - маса витиснутої рідини.

Якщо n_1 і n_2 концентрація часток на рівнях h_1 і h_2 , а $k = R/N_A$, то

$$N_A = \frac{3RT \ln \frac{n_1}{n_2}}{4\pi r^2 (\rho - \rho_2) g (h_1 - h_2)}$$

Значення $N_A = 6,5 \div 7,2 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{моль}}$ добре узгодиться з довідковим

значенням $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{моль}}$, що підтверджує больцмановський розподіл часток

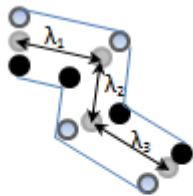
§8 Середня довжина вільного пробігу молекул.

Ефективний діаметр

Молекули газу перебувають у стані хаотичного руху безупинно зустрічаються один з одним. Між двома послідовними зіткненнями молекули рухаються рівномірно прямолінійно, проходячи при цьому деякий шлях, який називається довжиною вільного пробігу. У загальному випадку довжина шляху між послідовними зіткненнями різна $\lambda_1 \neq \lambda_2 \neq \lambda_3 \dots \neq \lambda_n$,

але тому що ми маємо справу з величезною кількістю молекул і вони перебувають у безладному русі, то можна говорити про **середню довжину вільного пробігу**:

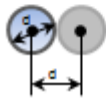
$$\lambda = (\lambda_1 + \lambda_2 + \dots + \lambda_n)/n$$



Мінімальна відстань, на яку зближаються при зіткненні центри двох молекул, називається **ефективним діаметром молекули**.

Він залежить від швидкості молекул, що зустрічаються, тобто від температури (ефективний діаметр зменшується зі збільшенням T). За секунду ($t = 1$ с) молекула проходить у середньому шлях рівний по величині середньої швидкості.

$$\lambda = \bar{v} \cdot t$$



Якщо за 1 секунду вона перетерплює в середньому Z зіткнень, то

$$\bar{v} = \frac{1}{t}$$

$$\lambda = \frac{\bar{v}}{\bar{v}}$$

Для визначення v вважаємо, що молекула має форму кулі, і рухається серед інших нерухливих молекул. Ця молекула зустрічається тільки з тими молекулами, центри яких перебувають на відстанях $\leq d$, тобто лежать усередині “ламаного” циліндра радіусом d .

Середнє число зіткнень за 1 секунду дорівнює числу молекул в об’ємі “ламаного” циліндра.

$$\bar{v} = nV$$

де n - концентрація молекул

а

$$V = \pi d^2 \bar{v}$$

\bar{v} - середня швидкість молекули, або шлях, пройдений нею за 1 секунду

$\bar{v} = n\pi d^2 \bar{v}$ - середнє число зіткнень

З урахуванням руху інших молекул:

$$\bar{v} = \sqrt{2}\pi d^2 \bar{v} \cdot n$$

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}$$

тобто

$$\bar{\lambda} \sim \frac{1}{n} \quad n \sim \rho \Rightarrow \bar{\lambda} \sim \frac{1}{\rho}$$

$$\frac{\bar{\lambda}_1}{\bar{\lambda}_2} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{p_2}{p_1}$$

1. Явища переносу поєднують групу процесів, пов'язаних з неоднорідностями густини, температури або швидкості впорядкованого переміщення окремих шарів речовини. Вирівнювання неоднорідностей приводить до виникнення явища переносу.

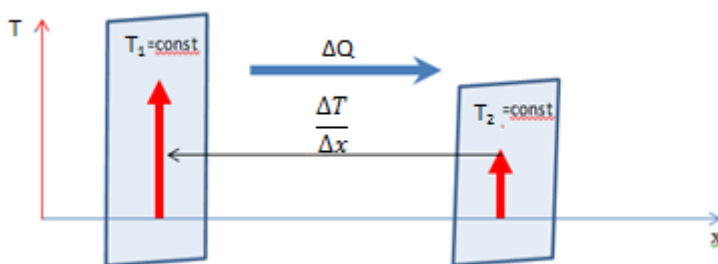
Явища переносу в газах і рідинах полягають у тому, що в цих речовинах виникає впорядкований, спрямований перенос маси (дифузія), імпульсу (внутрішнє тертя) і внутрішньої енергії (теплопровідність). При цьому в газах порушується повна хаотичність руху молекул і розподіл молекул по швидкостях. Відхиленнями від закону Максвелла пояснюється спрямований перенос фізичних характеристик речовини в явищах переносу.

Будемо розглядати тільки одномірні явища, при яких фізичні величини, що визначають ці явища, залежать тільки від однієї координати

1. Теплопровідність.

Явище теплопровідності спостерігається, якщо в різних частинах розглянутого газу температури різні. Розгляд явища теплопровідності з мікроскопічної точки зору показує, що кількість теплоти, що переноситься, через площину ΔS , перпендикулярно напрямку переносу прямо пропорційно коефіцієнту теплопровідності χ , що залежить від роду

речовини або газу, градієнту температури $\frac{\Delta T}{\Delta x}$, величини площини ΔS і часу спостереження Δt



$$\Delta Q = -\chi \frac{\Delta T}{\Delta x} \cdot \Delta S \Delta t \quad \text{з - н Фур'є}$$

Знак мінус у законі Фур'є показує, що теплота переноситься в напрямку зменшення температури T .

З молекулярно-кінетичної точки зору явища теплопровідності пояснюється в такий спосіб. У тій області об'єму газу, де температура вище, кінетична енергія хаотичного теплового руху молекул більше, чим у

тій області, де температура нижче. У результаті хаотичного теплового руху молекули переходять із області, де T вище в область, де T менше. При цьому вони переносять із собою кінетичну енергію більшу, тієї середньої кінетичної енергії, якої мають молекули в області з меншою енергією. Внаслідок постійних зіткнень молекул із часом відбувається процес вирівнювання середніх кінетичних енергій, тобто вирівнювання температур.

Коефіцієнт теплопровідності χ рівний

$$\chi = \frac{1}{3} c_V \cdot \rho \cdot \bar{v} \cdot \bar{\lambda} \quad [\chi] = \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{кг}} \cdot \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \cdot \frac{\text{м}}{\text{с}} \cdot \text{м} = \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{м} \cdot \text{с}}$$

де c_V — питома теплоємність газу при постійному об'ємі (кількість теплоти, необхідної для нагрівання 1 кг газу на 1 K при постійному об'ємі).

ρ — густина газу, \bar{v} — середня швидкість теплового руху молекул

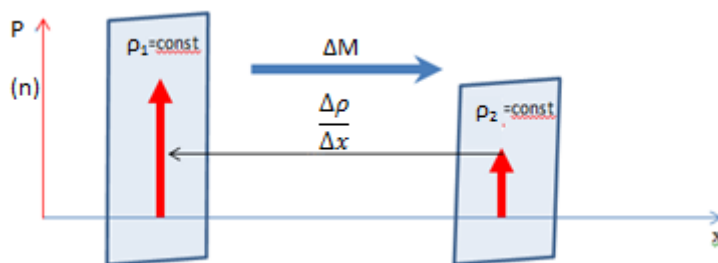
$\bar{\lambda}$ — середня довжина вільного пробігу.

Фізичний зміст χ : коефіцієнт теплопровідності χ чисельно дорівнює щільності теплового потоку $j_E = \frac{Q}{\Delta S \Delta t}$ при градієнті температур $\frac{\Delta T}{\Delta x}$ рівному 1

2. Дифузія

Явище дифузії полягає в мимовільному перемішуванні молекул різних газів або рідин. Явище дифузії спостерігається і у твердих тілах. У тих випадках, коли в хімічно чистому однорідному газі концентрація молекул буде різною, спостерігається перенос молекул, що приводить до вирівнювання густин (або концентрацій) молекул. Це явище самодифузії. Будемо для простоти вважати, що густина неоднорідна уздовж осі x .

Розгляд явища самодифузії з макроскопічної точки зору було зроблено Фиком, який установив наступний закон: маса газу, що переноситься через площину ΔS , перпендикулярний до напрямку переносу за час Δt , прямо пропорційна коефіцієнту самодифузії D , що залежить від роду газу, градієнту густини $\frac{\Delta \rho}{\Delta x}$, величині площини ΔS і часу спостереження Δt .



$$\Delta M = -D \frac{\Delta \rho}{\Delta x} \Delta S \Delta t \quad \text{з — н Фика}$$

Знак мінус показує, що маса газу переноситься в напрямку убування густини. Коефіцієнт самодифузії D чисельно дорівнює масі газу, що

переноситься за одиницю часу через одиничний площину перпендикулярний напрямку переносу, при градієнті густини рівному одиниці

$$D = \frac{\Delta M}{\frac{\Delta \rho}{\Delta x} \Delta S \Delta t} = \frac{j_m}{\frac{\Delta \rho}{\Delta x}} \quad j_m = \frac{\Delta M}{\Delta S \Delta t} \text{ — густина потоку}$$

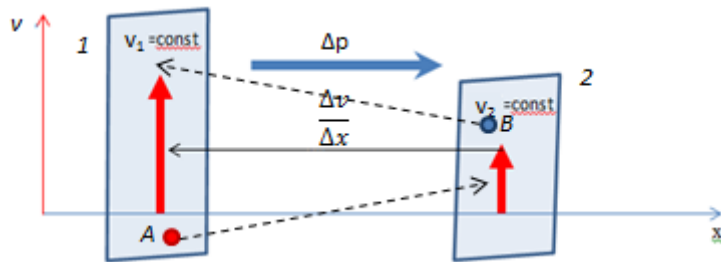
Згідно з кінетичною теорією газів

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} \cdot \bar{\lambda}$$

$$[D] = \frac{\text{м}}{\text{с}} \cdot \text{м} = \frac{\text{м}^2}{\text{с}}$$

3. Внутрішнє тертя (в'язкість)

Явище внутрішнього тертя спостерігається в тому випадку, коли різні шари газу рухаються з різними швидкостями. У цьому випадку більш швидкі шари гальмуються тими, що рухаються повільніше. На макроскопічний рух шарів газу (тобто рух шару як цілого) виявляє вплив мікроскопічний тепловий рух молекули.



молекула A із шару 1 перейде в шар 2 і змінить свій імпульс від значення mv до якогось значення mv' ($v_2 < v' < v_1$).

Молекула B із шару 2 у результаті теплового хаотичного руху перейде в шар 1 і змінить свій імпульс від значення mv_2 до значення mv'' ($v_2 < v'' < v_1$), тобто молекули раніше колишні в шарі 2, виявившись у шарі 1, при зіткненні з його молекулами прискорюють свій упорядкований рух, а молекули, що рухаються у шарі 1 уповільнюються. Навпаки, при переході молекул із шару, що більш швидко рухається, 1 у шар 2 вони переносять більші імпульси $m\bar{v}_1$ і міжмолекулярні зіткнення в шарі 2 прискорюють рух молекул цього шару.

Явище внутрішнього тертя описується законом Ньютона: Сила внутрішнього тертя F , що діє між двома шарами газу прямо пропорційна коефіцієнту внутрішнього тертя η , градієнту швидкості й величині площі ΔS .

(Імпульс dp , що переноситься через площину ds за час Δt , прямо пропорційний коефіцієнту внутрішнього тертя η , градієнту швидкості $\frac{dv}{dx}$, величині площини dS і часу спостереження dt).

$$d\vec{p} = -\eta \frac{dv}{dx} \cdot dS \cdot dt \quad \text{- закон Ньютона.}$$

$$\vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt} = -\eta \frac{dv}{dx} \cdot dS \cdot dt$$

Знак мінус показує, що сила внутрішнього тертя протилежна градієнту швидкості, тобто імпульс переноситься в напрямку убавання швидкості. Коефіцієнт внутрішнього тертя обчислюється по формулі

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \cdot \bar{\lambda}$$

Зв'язок між коефіцієнтами для явища переносу

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} \cdot \bar{\lambda}$$

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{\lambda} = \rho D$$

$$\chi = \frac{1}{3} c_V \cdot \rho \bar{v} \cdot \bar{\lambda} = c_V \cdot \eta = c_V \cdot \rho \cdot D$$

ФІЗИЧНІ ОСНОВИ ТЕРМОДИНАМІКИ

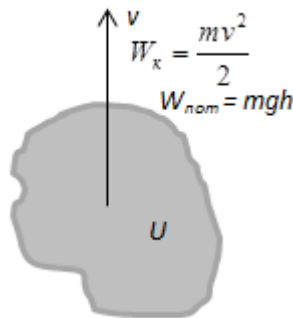
1. Перший початок термодинаміки

§1. Внутрішня енергія

Усяка термодинамічна система в будь-якому стані має енергію, яка називається повною енергією. Повна енергія системи складається з кінетичної енергії руху системи як цілого, потенційної енергії системи як цілого й внутрішньої енергії.

$$W_k = \frac{mv^2}{2} \quad W_n = mgh$$

$$h=0 \quad W = W^R + W^n + U$$



визначеною функцією

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

Внутрішня енергія системи представляє суму всіх видів хаотичного (теплого) руху молекул: потенційну енергію із внутрішньоатомних і внутрішньоядерних рухів. Внутрішня енергія є функцією стану газу. Для даного стану газу внутрішня енергія визначається однозначно, тобто є

При переході з одного стану в інший внутрішня енергія системи змінюється. Але при цьому внутрішня енергія в новому стані не залежить від процесу, по якому система перейшла в даний стан.

§2. Теплота й робота

Можливі два різні способи зміни внутрішньої енергії термодинамічної системи. Внутрішня енергія системи може змінюватися в результаті виконання роботи й у результаті передачі системі тепла. Робота є міра зміни механічної енергії системи. При виконанні роботи має місце переміщення системи або окремих макроскопічних частин відносно один одного. Наприклад, всуваючи поршень у циліндр, у якому перебувати газ, ми стискаємо газ, у результаті чого його температура підвищується, тобто змінюється внутрішня енергія газу.

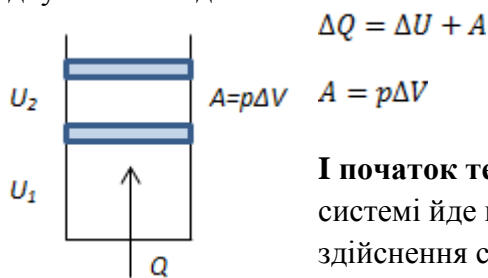
Внутрішня енергія може змінюватися й у результаті теплообміну, тобто надання газу деякої кількості теплоти Q .

Відмінність між теплотою й роботою полягає в тому, що теплота передається в результаті цілого ряду мікроскопічних процесів, при яких кінетична енергія молекул більш нагрітого тіла при зіткненнях передається молекулам менш нагрітого тіла.

Загальне між теплотою й роботою, що вони є функціями процесу, тобто можна говорити про величину теплоти й роботи, коли відбувається перехід системи зі стану першого в другий стан. Теплота й робота не є функцією стану, на відміну від внутрішньої енергії. Не можна говорити, чому рівна робота й теплота газу в стані 1, але про внутрішню енергію в стані 1 говорити можна.

§3 І початок термодинаміки

Допустимо, що деяка система (газ, розташований у циліндрі під поршнем), володіючи внутрішньою енергією, одержала деяку кількість теплоти Q , перейшовши в новий стан, що характеризується внутрішньою енергією U_2 , зробила роботу A над зовнішнім середовищем, тобто проти зовнішніх сил. Кількість теплоти вважається позитивною, коли вона підводиться до системи, і негативною, коли забирається в системи. Робота позитивна, коли вона відбувається газом проти зовнішніх сил, і негативна, коли вона відбувається над газом.



І початок термодинаміки: Кількість тепла (ΔQ), повідомленій системі йде на збільшення внутрішньої енергії системи й на здійснення системою роботи (A) проти зовнішніх сил.

$$[Q] = [U] = [A] = \text{Дж}$$

Запис I початок термодинаміки в диференціальній формі

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

dU - нескінченно мала зміна внутрішньої енергії системи

δA - елементарна робота, δQ - нескінченна мала кількість теплоти.

Якщо система періодично вертається в первісний стан, то зміна її внутрішньої енергії рівно нуля. Тоді

$$A_{1-1} = Q$$

т. т. вічний двигун I роду - двигун, що періодично діє, який робив би більшу роботу, у порівнянні з наданою йому ззовні енергією, неможливий (одне з формулювань I початок термодинаміки).

§2 Число ступенів свободи молекули. Закон про рівномірний

розподіл енергії по ступенях свободи молекули

Число ступенів свободи: механічної системи називається кількість незалежних величин, з допомогою яких може бути задане положення системи. Одноатомний газ має три поступальні ступені свободи $i = 3$, тому що для опису положення такого газу в просторі досить трьох координат (x, y, z).

Твердим зв'язком називається зв'язок, при якому відстань між атомами не змінюється. Двохатомні молекули із твердим зв'язком (N_2, O_2, H_2) мають 3 поступальні ступені свободи й 2 обертальні ступені свободи: $i = i_{пост} + i_{обер} = 3 + 2 = 5$.

Поступальні ступені свободи пов'язані з рухом молекули як цілого в просторі, обертальні - з поворотом молекули як цілого. Обертання відносно осей координат x і z на кут φ_x и φ_z приведе до зміни положення молекул у просторі, при обертанні щодо осі у молекула не змінює своє положення, отже, координата φ_y у цьому випадку не потрібна. Трьохатомна молекула із твердим зв'язком має 6 ступені свободи

Якщо зв'язок між коливальні ступені молекули $i_{кол.} = 3N - 3$

Незалежно від молекул 3 ступеня поступальних тому на кожен з них енергія, рівна $\frac{1}{2} \bar{\epsilon}$

$$p = \frac{2}{3} n \bar{\epsilon}_{пост} \quad p = nkT$$

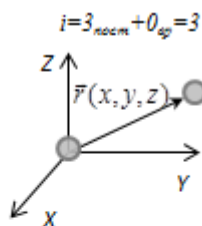
$$\bar{\epsilon}_{пост 3} = \frac{3}{2} kT \quad \bar{\epsilon}_1 = \bar{\epsilon}_{3,1}$$

Больцман статистичної системи велике), що рівноваги на кожний ступені свободи доводиться в $\frac{1}{2} kT$, і на кожний середньому енергія, має» удвічі більшу тільки кінетична енергія (як у випадку поступального й обертального руху), але й потенційна енергія, причому $\epsilon_{кин} = \epsilon_{пот}$

у такий спосіб середня енергія молекули

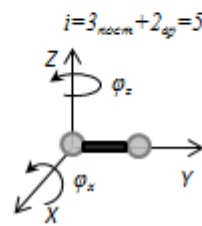
$$\bar{\epsilon} = \frac{i'}{2} kT$$

$$i' = i_{пост} + i_{вр} + 2i_{кол}$$

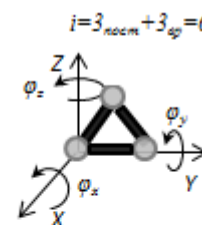


$$i = i_{пост} + i_{обер} = 3 + 3 = 6$$

атомами не твердий, то додаються свободи. Для нелінійної б, де N - число атомів у молекулі.

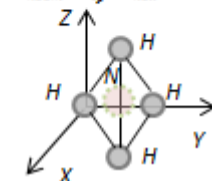


загального числа ступенів свободи свободи завжди поступальні. Жодна з ступенів не має переваги перед іншими, доводиться в середньому однакова значення



установив закон, згідно з яким для (тобто для системи в якій число молекул перебуває в стані термодинамічної поступальний і обертальний ступінь середньому кінетична енергія, рівна коливальний ступінь свободи - у рівна kT . Коливальний ступінь свободи « енергію тому, що на неї доводиться не

$$I_{пост 4} = 3_{пост} + 3_{об} + 9_{кол} = 15 = 3n$$



Ми будемо розглядати молекули із твердим зв'язком, тому

$$i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вр}}$$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{i}{2} kT$$

тому що в ідеальному газі взаємна потенційна енергія молекул дорівнює нулю (молекули не взаємодіють між собою), то внутрішня енергія 1 моля дорівнює добутку середньої енергії однієї молекули на число молекул у молі речовини, тобто на число Авогадро

$$U_{1\text{м}} = \frac{i}{2} kT N_A = \frac{i}{2} RT$$

$$\text{Для } \nu = \frac{m}{\mu} \text{ молів газу}$$

$$U = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} kT N_A = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} RT = \nu \frac{i}{2} RT$$

§3 Теплоємність. Робота газу

1. Питома теплоємність речовини c – величина рівна кількості теплоти, необхідному для нагрівання 1 кг речовини на 1 К.

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

$$c = \frac{Q}{m \Delta T}$$

$$[c] = \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$$

Молярна теплоємність C_μ – величина рівна кількості теплоти, необхідному для нагрівання 1 моля речовини на 1 К.

$$C_\mu = \frac{\delta Q}{\nu dT}$$

$$C_\mu = \frac{Q}{\nu \Delta T}$$

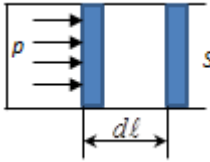
$$[C_\mu] = \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

Зв'язок молярної й питомої теплоємності

$$C_\mu = c \cdot \mu$$

Розрізняють теплоємності при постійному об'ємі $C_V (V = \text{const})$ і постійному тиску $C_p (p = \text{const})$, якщо в процесі нагрівання речовини його об'єм або тиск підтримується постійним.

§2 Робота газів при зміні його об'єму

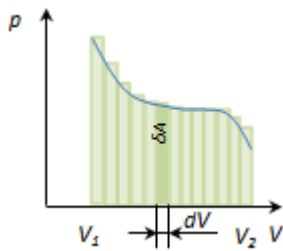


Розглянемо газ, що перебуває під поршнем в циліндрі. Якщо газ, розширюючись, пересуває поршень на нескінченно малу відстань $d\ell$, то газ робить над поршнем роботу.

$$\delta A = F \cdot d\ell = p \cdot S d\ell = p \cdot dV$$

де S - площа поршня. $S d\ell = dV$ – изменение объема системы

$$\delta A = p dV$$



Повна робота A , чинена газом при зміні об'єму від V_1 до V_2 рівна

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

- робота для будь-якого процесу

§3 C_p , C_v і зв'язок між ними (рівняння Майєра)

Запишемо вираження I початку термодинаміки для 1 моля газу

$$\delta Q = dU_\mu + \delta A$$

$$\delta Q = C_\mu \cdot dT$$

$$\delta A = p \cdot dV$$

$$C_\mu \cdot dT = dU_\mu + p \cdot dV$$

Якщо газ нагрівається при постійному об'ємі ($V = \text{const}$, $dV = 0$), то $A = 0$, і теплота, що надається газу, іде тільки на збільшення його внутрішньої енергії

$$C_\mu \cdot dT = dU_\mu$$

$$C_v = \frac{dU_\mu}{dT}$$

тобто молярна теплоємність газу при постійному об'ємі C_v дорівнює зміні внутрішньої енергії 1 моля газу при збільшенні температури на 1 K.

Т.як

$$dU = \frac{i}{2} R dT$$

$$C_v = \frac{i}{2} R$$

Якщо газ нагрівається при постійному тиску $p = \text{const}$

$$C_p = \frac{dU_\mu}{dT} + \frac{pdU_\mu}{dT}$$

тому що $\frac{dU_\mu}{dT}$ не залежать від виду процесу (внутрішня енергія не залежить від p і V , а визначається лише температурою T) і $\frac{dU_\mu}{dT} = C_v$

З рівняння Менделєєва-Клапейрона

$$pV = RT$$

$$dV = R \cdot dT \Rightarrow R = \frac{pdV}{dT}$$

$$C_p = C_v + R \quad - \text{рівняння Майєра}$$

Рівняння Майєра показує, що C_p завжди більше C_v на величину універсальної газової постійної R , тому що при $p = \text{const}$ потрібне додаткова кількість теплоти на здійснення роботи розширення газу, тому що сталість тиску забезпечується збільшенням об'єму газу

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

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

Величина

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_v + R}{C_v} = 1 + \frac{R}{C_v} = \frac{i+2}{2}$$

представляє характерну для кожного газу величину. Для одноатомних газів $\gamma = 5/3$, для двоатомних - $7/5$, для трьохатомних - $4/3$.

§4 І початок термодинаміки,

Q, U, A для ізопроцесів

1. Ізотермічний процес $T = \text{const}$, $m = \text{const}$

Закон Бойля - Мариотта

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 = \text{const} \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2}$$

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

$$p = \frac{m}{\mu} \frac{RT}{V} \quad A = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$б) dU = -C_v \cdot dT = 0$$

$$dU = 0$$

$$в) \delta Q = dU + \delta A$$

$$\delta Q = \delta A$$

т.т. уся кількість теплоти, що надається газу, витрачається на здійснення їм роботи проти зовнішніх сил

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

щоб при роботі розширення температура не змінювалася, до газу протягом ізобарного процесу необхідно підводити кількість теплоти, еквівалентну зовнішньої роботі розширення.

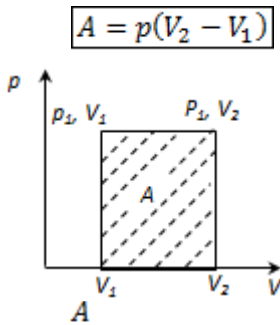
2. Ізобаричний процес. $p = \text{const}$ $m = \text{const}$

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

$$p_1 V_1 = \frac{m}{\mu} RT_1; \quad p_1 V_2 =$$

$$p_1 (V_2 - V_1) = A = \frac{m}{\mu} R(T_2 - T_1)$$

$$= \frac{m}{\mu} (U_2 - U_1)$$



З рівняння Менделєєва-Клапейрона для стану 1 і 2:

Фізичний зміст R : R чисельно дорівнює роботі при нагріванні 1 моля газу на 1 K ($T_2 - T_1 = 1 \text{ K}$) при ізобаричному процесі.

б) $\delta U = \frac{m}{\mu} C_V \cdot dT$

в) $\delta Q = \frac{m}{\mu} C_p \cdot dT$

$\delta Q = dU + \delta A$

$Q = \Delta U + A$

тепло, підведене до газу, іде на зміну його внутрішньої енергії й здійснення роботи.

3. Ізохорический процес. $V = \text{const}$, $m = \text{const}$.

$$\delta A = p \cdot dV = 0$$

т.к. $V = \text{const}$

і

$$dV = 0,$$

$$dU = \frac{m}{\mu} C_V dT$$

$$A = 0$$

$$\delta Q = dU$$

$$Q = \Delta U$$

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

Уся теплота, що надається газу, іде на зміну його внутрішньої енергії.

§5 Адіабатичний процес.

Політропний процес

Адіабатичним називається процес, що протікає без теплообміну із зовнішнім середовищем. До адіабатичних можна віднести всі швидко минуючі процеси. Наприклад, адіабатним процесом можна вважати процес поширення звуку в середовищі, тому що швидкість поширення звуку настільки велика, що обмін енергією між хвилею й середовищем відбутися не встигає. Адіабатичні процеси застосовуються у двигунах внутрішнього згорання, холодильних установках і ін.

Знайдемо рівняння, що зв'яже параметри ідеального газу при адіабатному процесі.

Запишемо I початок термодинаміки.

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

Для адіабатичного процесу

$$\delta Q = 0 \Rightarrow \boxed{\delta A = -dU}$$

т.т. зовнішня робота відбувається за рахунок зміни внутрішньої енергії системи.

$$\delta A = p dV$$

$$dU = \frac{m}{\mu} C_V dT$$

$$\frac{m}{\mu} C_V dT + p dV = 0$$

З рівняння Менделєєва-Клапейрона виразимо p

$$pV = \frac{m}{\mu} RT \Rightarrow p = \frac{m RT}{\mu V}$$

$$\frac{m}{\mu} C_V dT + \frac{m RT}{\mu V} \cdot dV = 0$$

$$\frac{dT}{T} + \frac{R}{C_V} \frac{dV}{V} = 0$$

Перепишемо у вигляді:

$$d \left(\ell n T + \frac{R}{C_V} \ell n V \right) = 0$$

т.т

$$\ell n T + \frac{R}{C_V} \ell n V = const$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{C_V + R}{C_V} = 1 + \frac{R}{C_V} \Rightarrow \frac{R}{C_V} = \gamma - 1$$

Пропотенціював

$$(e^{\ln X} = X)$$

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

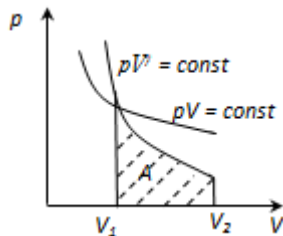
- рівняння адиабати в координатах T і V .

$$pV = \frac{m}{\mu}RT \Rightarrow T = \frac{\mu pV}{mR} \quad \frac{\mu p}{mR} V \cdot V^{\gamma-1} = \text{const}$$

Рівняння Пуассона (рівняння адиабати в координатах p і V):

$$\boxed{\rho V^{\gamma} = \text{const}}$$

$\gamma = \frac{c_p}{c_v}$ показник адиабати (або коефіцієнт Пуассона).



$pV = \text{const}$ - рівняння ізотерми, тому що $\gamma > 1$, то адиабата йде крутіше, чим ізотерма. Це пояснюється тим, що при адиабатичному стиску 1-3 збільшення тиску газу обумовлене не тільки зменшенням його об'єму, як при ізотермічному стиску, але й підвищенням температури

$$pV = \frac{m}{\mu}RT \Rightarrow V = \frac{mRT}{\mu p}$$

$$p \left(\frac{mRT}{\mu p} \right)^{\gamma} = \text{const}$$

$$Tp^{\frac{-\gamma+1}{\gamma}} = \text{const}$$

- рівняння адиабати в координатах p , T .

Обчислимо роботу чинену газом в адиабатичному процесі.

І початок термодинаміки для адиабатичного процесу

$$\delta A = -dU \Rightarrow \delta A = -\frac{m}{\mu}C_v \cdot dT$$

Якщо газ адиабатично розширюється від об'єму V_1 до V_2 , то його температура зменшується від T_1 до T_2 і робота розширення ідеального газу

$$\boxed{A = -\frac{m}{\mu}C_v \int_{T_1}^{T_2} dT = \frac{m}{\mu}C_v(T_1 - T_2)} \quad (T_1 > T_2)$$

$$T_1 = \frac{\mu}{m} \cdot \frac{p_1 V_1}{R}; \quad \frac{C_v}{R} = \frac{1}{\gamma - 1}$$

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

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} = \text{const}$$

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = \frac{\mu}{m} \cdot \frac{p_1 V_1}{R} \cdot \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}$$

$$A = \frac{m}{\mu} C_V \cdot \frac{\mu}{m} \cdot \frac{p_1 V_1}{R} \left(1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right)$$

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

Робота, чинена газом при адіабатичному розширенні 1-2 дорівнює площі, заштрихованої на рисунку й вона менше, чим робота при ізотермічному розширенні. Це пояснюється тим, що при адіабатичному розширенні відбувається охолодження газу, тоді як при ізотермічному розширенні температура підтримується постійної за рахунок припливу ззовні еквівалентної кількості теплоти.

Розглянуті ізохорний, ізобаричний, ізотермічний і адіабатичний процеси мають загальну особливість – вони протікають при постійній теплоємності ($C_V, C_P, C_T = \infty, C_A = 0$). У перших двох процесах теплоємності відповідно рівні C_V і C_P в ізотермічному процесі ($dT = 0$) $C_T = \infty$, в адіабатичному процесі $\delta Q = 0$ і $C_A = 0$.

Процес, у якому теплоємність залишається постійної називається **політропним** ($C = \text{const}$).

Виходячи з I початку термодинаміки за умови сталості теплоємності ($C = \text{const}$) можна вивести рівняння політропи

$$\rho V^n = \text{const},$$

$$\text{где } n = \frac{C - C_p}{C - C_v} \quad C \neq C_v$$

n – показник адіабати

При $C = 0$ $n = \gamma$ $p v^\gamma = \text{const}$ – рівняння адіабати

При $C = \infty$ $n = 1$ $pV = \text{const}$ – рівняння ізотерми

При $C = C_p$ $n = 0$ $p = \text{const}, \quad p = \frac{RT}{v} \quad TV^{n-1} = \text{const}$

$$\frac{T}{v} = \text{const} \quad \text{рівняння ізобари}$$

При $C = C_V$ $n = \pm \infty$ $C - C_p \ln V + 0 \ln p = \text{const}$

$$\Rightarrow V = \text{const}$$

т.ч., усі розглянуті процеси є окремими випадками політропного процесу.

§6 Ентропія

Звичайно всякий процес, при якому система переходить із одного стану в інше, протікає таким чином, що не можна провести цей процес у зворотному напрямку так, щоб

система проходила через ті ж проміжні стани, і при цьому в навколишніх тілах не відбулися які-небудь зміни. Це пов'язане з тим, що в процесі частина енергії розсіюється, наприклад, за рахунок тертя, випромінювання й т.п. Т. ч. практично всі процеси в природі необоротні. У будь-якому процесі частина енергії губиться. Для характеристики розсіювання енергії вводиться поняття ентропії. (**Величина ентропії характеризує** тепловий стан системи й визначає ймовірність здійснення даного стану тіла. Чим більш імовірно дане стану, тим більше ентропія.) Усі природні процеси супроводжуються ростом ентропії. Ентропія залишається постійною тільки у випадку ідеалізованого оборотного процесу, що відбувається в замкненій системі, тобто в системі, у якій не відбувається обмін енергією із зовнішніми стосовно цієї системи тілами.

Ентропія і її термодинамічний зміст:

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

Энтропия – это такая функция состояния системы, бесконечно малое изменение которой в обратимом процессе равно отношению бесконечно малого количества теплоты, введенного в этом процессе, к температуре, при которой оно вводилось.

У кінцевому оборотному процесі зміни ентропії може бути підраховане по формулі:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

де інтеграл береться від початкового стану 1 системи до кінцевого стану 2.

Оскільки ентропія є функція стану, то властивістю інтеграла $\int \frac{\delta Q}{T}$ є його незалежність від форми контуру (шляху), по якому він обчислюється, отже, інтеграл визначається тільки початковим і кінцевим станам системи.

1. У будь-якому оборотному процесі зміна ентропії рівно 0

$$\Delta S = \int_1^1 \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (1)$$

- У термодинаміці доводиться, що S системи здійснюючої необоротний цикл зростає

Вираження (1) і (2) відносяться тільки до замкнених систем, якщо ж система обмінюється теплотою із зовнішнім середовищем, то її S може поводитися будь-яким чином.

Співвідношення (1) і (2) можна представити у вигляді нерівності Клаузиуса

$$\Delta S \geq 0$$

т.т. ентропія замкненої системи може або зростати (у випадку необоротних процесів) або залишатися постійною (у випадку оборотних процесів).

Якщо система робить рівноважний перехід зі стану 1 у стан 2, то зміни ентропії

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

де dU і δA записується для конкретного процесу. По цій формулі ΔS визначається з точністю до адитивної постійної. Фізичний зміст має не сама ентропія, а різниця ентропії. Знайдемо зміну ентропії в процесах ідеального газу.

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

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

т.т. зміна ентропії $\Delta S_{1 \rightarrow 2}$ ідеального газу при переході його зі стану 1 у стан 2 не залежить від виду процесу.

Т.як для адіабатичного процесу $\delta Q = 0$, то $\Delta S = 0 \Rightarrow S = \text{const}$, тобто адіабатичний оборотний процес протікає при постійній ентропії. Тому його називають ізоентропійним.

При ізотермічному процесі ($T = \text{const}$; $T_1 = T_2$; $\ln 1 = 0$)

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

При ізохорному процесі ($V = \text{const}$; $V_1 = V_2$; $\ln 1 = 0$)

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

Ентропія має властивість адитивності: ентропія системи дорівнює сумі ентропії її складових частин у систему. $S = S^1 + S^2 + S^3 + \dots$ Якісною відмінністю теплового руху молекул від інших форм руху є його хаотичність, безладність. Тому для характеристики теплового руху необхідно ввести кількісну міру ступеня молекулярного безладдя. Якщо розглянути який-небудь даний макроскопічний стан тіла з певними середніми значеннями параметрів, то воно є щось інше, як безперервна зміна близьких мікростанів, що відрізняються друг від друга розподілом молекул у різних частинах об'єму, що й розподіляється енергією між молекулами. Число цих безперервних, що поміняють один одного мікростанів, характеризує ступінь безладності макроскопічного стану всієї системи, w називається термодинамічною ймовірністю даного мікростану. Термодинамічна ймовірність w стану системи — це число способів, якими може бути реалізоване даний стан макроскопічної системи, або число мікростанів, що здійснюють даний мікростан ($w \geq 1$, а математична ймовірність ≤ 1).

За міру несподіванки події вмовилися приймати логарифм його ймовірності, узятий зі знаком мінус: несподіванка стану рівна $-\ln w$

Згідно Больцману, ентропія S системи й термодинамічна ймовірність зв'язані між собою в такий спосіб:

$$S = k \ln w$$

де k - постійна Больцмана ($k = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$). Таким чином, ентропія визначається логарифмом числа станів, за допомогою яких може бути реалізований даний мікростан.

Ентропія може розглядатися як міра імовірності стану т/д системи. Формула Больцмана дозволяє дати ентропії наступне статистичне тлумачення. Ентропія є мірою неупорядкованості системи. Насправді, чим більше число мікростанів, що реалізують даний мікростан, тим більше ентропія. У стані рівноваги системи - найбільш імовірного стану системи – число мікростанів максимально, при цьому максимальна й ентропія.

Т.як реальні процеси необоротні, то можна затверджувати, що всі процеси в замкненій системі ведуть до збільшення її ентропії - принцип зростання ентропії. При статистичному тлумаченні ентропії це означає, що процеси в замкненій системі йдуть у напрямку збільшення числа мікростанів, іншими словами, від менш імовірних станів до більш імовірних, доти, поки ймовірність стану не стане максимальною.

§7 Другий початок термодинаміки

Перший початок термодинаміки, виражаючи закон збереження енергії й перетворення енергії, не дозволяє встановити напрямок протікання т/д процесів. Крім того, можна представити безліч процесів, що не суперечать I початку т/д, у яких енергія зберігається, а в природі вони не здійснюються. Можливі формулювання другого початку т/д:

1) закон зростання ентропії замкненої системи при необоротних процесах: будь-який необоротній процес у замкненій системі відбувається так, що ентропія системи при цьому зростає $\Delta S \geq 0$ (необоротний процес) 2) $\Delta S \geq 0$ ($S = 0$ при оборотному й $\Delta S \geq 0$ при необоротному процесі)

У процесах, що відбуваються в замкненій системі, ентропія не убуває.

2) З формули Больцмана $S = k \ln \omega > 0$,

отже, зростання ентропії означає перехід системи з менш імовірного стану в більш імовірний.

3) По Кельвіну: не можливий круговий процес, єдиним результатом якого є перетворення теплоти, отриманої від нагрівача в еквівалентну їй роботу.

4) По Клаузиусу: не можливий круговий процес, єдиним результатом якого є передача теплоти від менш нагрітого тіла до більш нагрітого.

Для опису т/д систем при $0 K$ використовують теорему Нернста-Планка (третій початок т/д): ентропія всіх тіл у стані рівноваги прагне до нуля в міру наближення температури до $0 K$

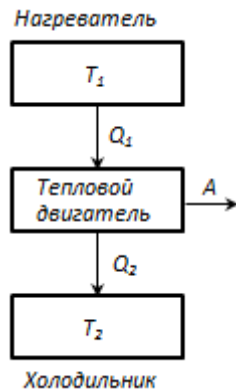
$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

З теореми Нернста-Планка випливає, що $C_p = C_v = 0$ при $0 K$

§8 Теплові й холодильні машини.

Цикл Карно і його к.к.д.

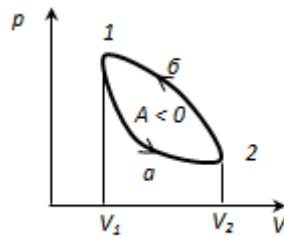
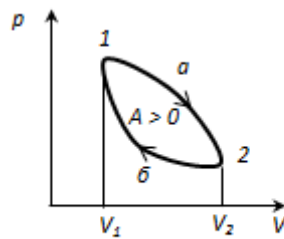
З формулювання другого початку т/д по Кельвіну випливає, що вічний двигун другого роду неможливий. (**Вічний двигун** – це періодично діючий двигун, що робить роботу за рахунок охолодження одного джерела теплоти.)



Термостат – це т/д система, яка може обмінюватися теплотою з тілами без зміни температури.

Принцип дії теплового двигуна: від термостата з температурою T_1 - нагрівача, за цикл віднімається кількість теплоти Q_1 , а термостату з температурою T_2 ($T_2 < T_1$) -холодильнику, за цикл передається кількість теплоти Q_2 , при цьому відбувається робота $A = Q_1 - Q_2$

система, вихідне. На замкненою можна розбити на робота що $V_2 > V_1$, робота Отже, робота площею, Якщо за цикл годинниковою



Круговим процесом або циклом називається процес, при якому пройшовши через ряд станів, вертається у діаграмі станів цикл зображується кривою. Цикл, чинений ідеальним газом, процеси розширення (1-2) і стиску (2-1), розширення позитивна $A_{1-2} > 0$, тому стиску негативна $A_{1-2} < 0$, тому що $V_2 < V_1$. чинена газом за цикл, визначається охопленою замкненою кривою 1-2-1. відбувається позитивна робота $A = \oint pdV > 0$ (цикл за стрілкою), то цикл називається прямим, якщо $A = \oint pdV < 0$.

зворотний цикл (цикл відбувається в напрямку проти годинникової стрілки).

Прямий цикл використовується в **теплових двигунах** - періодично діючих двигунах, що роблять роботу за рахунок отриманої ззовні теплоти. Зворотний цикл використовується в холодильних машинах - періодично діючих установках, у яких за рахунок роботи зовнішніх сил теплота переноситься до тіла з більш високою температурою.

У результаті кругового процесу система вертається у вихідний стан і, отже, повна зміна внутрішньої енергії дорівнює нулю. Тоді Іпочаток т/д для кругового процесу

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

т. т. робота, чинена за цикл дорівнює кількості отриманої ззовні теплоти, але

$$Q = Q_1 - Q_2$$

Q_1 - кількість теплоти, отримана системою,

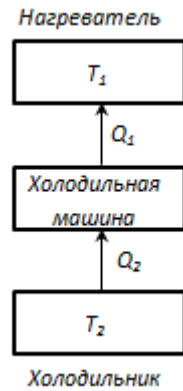
Q_2 - кількість теплоти, віддана системою.

Термічний к.к.д. для кругового процесу дорівнює відношенню роботи, зробленою системою, до кількості теплоти, підведеною до системи:

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

Щоб $\eta = 1$, повинне виконуватися умова $Q_2 = 0$, тобто тепловий двигун повинен мати одне джерело теплоти Q_1 , але це суперечить другому початку т/д.

Процес зворотний, що відбувається в тепловому двигуні, використовується в холодильній машині.



Від термостата з температурою T_2 віднімається кількість теплоти Q_2 і передається термостату з температурою T_1 , кількість теплоти Q_1 .

$$Q = Q_2 - Q_1 < 0, \text{ отже } A < 0.$$

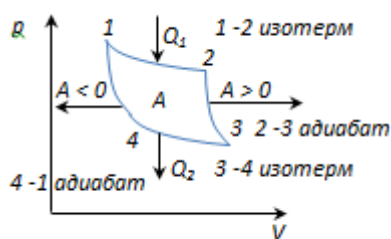
Без здійснення роботи не можна відбирати теплоту від менш нагрітого тіла й віддавати її більш нагрітому.

Грунтуючись на другому початку т/д, Карно вивів теорему.

Теорема Карно: із усіх періодично діючих теплових машин, що мають однакові температури нагрівачів (T_1) і холодильників (T_2), найбільшим к.к.д. мають оборотні машини. К.к.д. оборотних машин при рівних T_1 і T_2 рівні й не залежать від природи робочого тіла.

Робоче тіло – тіло, що робить круговий процес, що й обмінюються енергією з іншими тілами.

Цикл Карно – оборотний найбільш економічний цикл, що полягає з 2-х ізотерм і 2-х адіабат.



1 - 2-ізотермічне розширення при T_1 нагрівача; до газу підводить теплота Q_1 і відбувається робота $A_{12} = \int_1^2 p dv > 0$

2-3 – адіабатичне розширення, газ робить роботу $A_{2-3} > 0$ над зовнішніми тілами.

3-4-ізотермічний стиск при T_2 холодильника; відбирається теплота Q_2 і відбувається робота;

$$A_{34} = \int_3^4 p dv < 0;$$

4-1-адіабатичний стиск, над газом відбувається робота $A_{4-1} < 0$ зовнішніми тілами.

При ізотермічному процесі $U = \text{const}$, тому $Q_1 = A_{12}$

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

При адіабатичному розширенні $Q_{2-3} = 0$, і робота газу A_{23} відбувається за рахунок внутрішньої енергії $A_{23} = -U$

$$A_{23} = \frac{m}{\mu} C_V (T_3 - T_1)$$

Кількість теплоти Q_2 , віддана газом холодильнику при ізотермічному стиску дорівнює роботі стиску A_{3-4}

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

Робота адіабатичного стиску

$$A_{41} = -\frac{m}{\mu} C_V (T_3 - T_1) = -A_{23}$$

Робота, чинена в результаті кругового процесу

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

і дорівнює площі кривій 1-2-3-4-1.

Термічний к.к.д. циклу Карно

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

З рівняння адіабати для процесів 2-3 і 3-4 одержимо

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}; T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1} \Rightarrow$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

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

Тоді

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

т.т. к.к.д. циклу Карно визначається тільки температурами нагрівача й холодильника. Для збільшення к.к.д. потрібно збільшувати різницю $T_1 - T_2$.