

Молекулярна фізика та термодинаміка

3.1 Статистичний та термодинамічний методи дослідження

Молекулярна фізика та термодинаміка — розділи фізики, в яких вивчаються **макроскопічні процеси** в тілах, пов'язаних з величезним числом атомів і молекул, що в них містяться. Для дослідження цих процесів застосовують два якісно різних і взаємно доповнюючих один одного методи: **статистичний (молекулярно-кінетичний)** і **термодинамічний**. Перший лежить в основі молекулярної фізики, другий — термодинаміки.

Молекулярна фізика — розділ фізики, який вивчає будову і властивості речовини на засадах молекулярно-кінетичних уявлень, згідно з якими всі тіла складаються з молекул, які знаходяться у безперервному хаотичному русі.

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

3.1.1 Модель ідеального газу. Статистичні закономірності

Розглянемо особливості стану великої кількості частинок, які знаходяться у безперервному русі. Подібні системи звичайні для природи – це різного роду гази, що складаються з атомів або молекул, це рідини, в яких рух частинок також майже вільний, це і тверді тіла, зокрема метали, у яких провідність визначається газом вільних електронів.

При дослідженні стану подібних систем обмежимося моделлю ідеального газу, заснованої на двох припущеннях: а) частинки ідеального газу розглядаються як матеріальні точки, б) силова взаємодія між частинками ідеального газу відсутня.

Таким чином, модель ідеального газу – це механічна модель нескінченно малих частинок, які вільно рухаються і єдиною взаємодією яких є абсолютно пружні зіткнення.

Проаналізуємо загальні закономірності таких систем, незалежні від природи частинок ідеального газу. Основна особливість ідеального газу – це статистична природа частинок, що підкоряються імовірнісним законам.

Дійсно, не дивлячись на те, що частинки ідеального газу представляють з себе динамічну систему, рух якої визначається рівнянням Ньютона, однак можливості класичної динаміки в системах з великим числом частинок виявляються **нереалізованими** – практично розв'язати систему рівнянь високого порядку, визначаємого числом частинок, що входять у систему (а це число порядку $N=10^{23} \frac{1}{\text{моль}}$) неможливо. Тому рух частинок ідеального газу розглядається як хаотичне метання частинок між зіткненнями. Прикладом такої хаотичної поведінки є броунівський рух частинок у газі або рідині, який відображує хаотичний характер зіткнень частинок (рис.3.1).

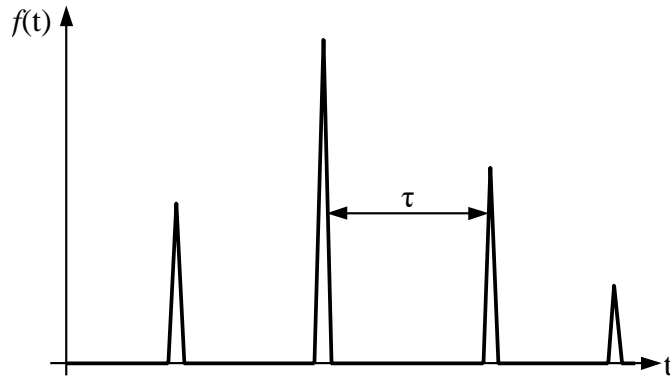


Рис.3.1. Випадкова сила при зіткненнях – миттєві сплески сили розділені ділянками вільного пробігу. Тут τ - середній час між зіткненнями.

У такій системі координати і швидкості частинки є випадковими величинами і для їх визначення необхідно використовувати закони теорії імовірностей.

3.1.2 Основні поняття теорії імовірностей

Основою теорії імовірностей є поняття імовірності події. Для дискретної випадкової множини деякої фізичної величини, наприклад, швидкості $\{v_i\} : v_1, v_2, \dots, v_n$ імовірність ω_k реалізації деякого значення швидкості v_k визначається формулою:

$$\omega_k = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_k}{N} \quad (3.1)$$

де N_k - число вимірювань, в яких реалізувалося шукане значення швидкості v_k , N - повне число вимірювань.

Якщо випадкові швидкості утворюють безперервну множину, то вводиться густина розподілу імовірності $\rho(v)$, яка визначає імовірність знаходження швидкості в одиничному інтервалі швидкостей, тобто імовірність знайти частинку з випадковим значенням швидкості v . Конкретний вигляд розподілу імовірності залежить від статистичної природи випадкової множини. У статистичній фізиці імовірності підкоряються умові нормування, яка вимагає, щоб повна імовірність (тобто імовірність достовірної події) дорівнювала одиниці. Для дискретної множини це означає, що

$$\sum_{i=1}^n \omega_i = 1, \quad (3.2)$$

а для безперервної множини

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho(v) dv = 1 \quad (3.3)$$

Знання імовірності знайти те чи інше значення випадкової величини дозволяє знайти її середнє значення. Для дискретних величин середнє визначається як сума всіх випадкових значень, помножених на імовірність його значення:

$$\bar{v} = \sum_{i=1}^n v_i \omega_i. \quad (3.4)$$

Для безперервно розподілених випадкових значень сума у (3.4) переходить в інтеграл:

$$\bar{v} = \int_{-\infty}^{\infty} v \rho(v) dv. \quad (3.5)$$

3.2 Дослідні закони ідеального газу

Модель ідеального газу ґрунтується на таких припущеннях:

- власний об'єм молекул газу нехтовно малий порівняно з об'ємом посудини;
- між молекулами газу відсутні сили взаємодії;
- зіткнення молекул газу між собою та зі стінками посудини абсолютно пружні.

Дослідним шляхом, ще до виникнення молекулярно-кінетичної теорії, були встановлені закони, що визначають стан ідеальних газів.

Закон Бойля — Маріотта: для даної маси газу при сталій температурі добуток тиску газу та його об'єму є величиною сталою:

$$pV = \text{const} \quad (3.6)$$

Крива, що зображує залежність тиску від об'єму ідеального газу при сталій температурі називається **ізотермою**. Ізотерми зображуються гіперболами, розташованими на графіку тим вище, чим вища температура, за якої здійснюється процес (рис.3.2).

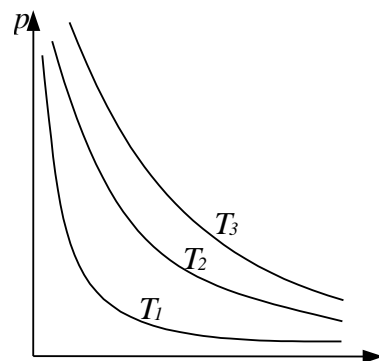


Рис.3.2.Ізотерми ідеального газу.

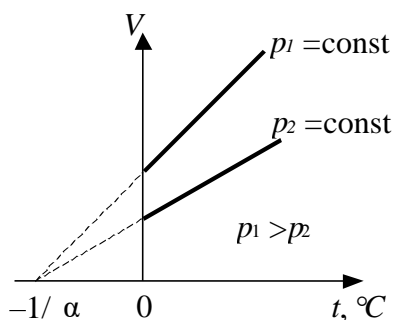


Рис. 3.3.Ізобари ідеального газу.

Закон Гей-Люссака: об'єм даної маси газу при сталому тиску змінюється лінійно з температурою:

$$V = V_0(1 + \alpha t), \quad (3.7)$$

де α - температурний коефіцієнт. Процес при сталому тиску називається **ізобарним**. На діаграмі у координатах V, t (рис.3.3) цей процес зображений прямою, що називається **ізобарою**.

Закон Гей-Люссака можна записати у зручнішому вигляді

$$V_1/V_2 = T_1/T_2, \quad (3.8)$$

де T – температура у абсолютній шкалі ($T = t + 273,15^\circ$)

Закон Шарля - при сталому об'ємі тиск даної маси газу змінюється лінійно з температурою:

$$p = p_0(1 + \alpha t) \quad (3.9)$$

У цьому рівнянні t — температура за шкалою Цельсія, p_0 і V_0 — тиск та об'єм при 0°C , коефіцієнт $\alpha = 1/273,15 \text{ K}^{-1}$. Цей процес називається **ізохорним**.

На діаграмі у координатах p, t (рис. 3.4) цей процес зображується прямою, що називається **ізохорою**.

Закон Шарля можна записати у вигляді

$$p_1/p_2 = T_1/T_2, \quad (3.10)$$

Існує ще декілька законів ідеальних газів.

Закон Авогадро: молі будь-яких газів за однакової температури і тиску займають однакові об'єми. За нормальних умов ($p_0 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$, $T_0 = 273,15 \text{ К}$): цей об'єм дорівнює $22,41 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$.

В одному молі різних речовин міститься одне і теж число молекул, що називається **сталю Авогадро:**

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

Закон Дальтона: тиск суміші ідеальних газів дорівнює сумі парціальних тисків газів, які до неї входять, тобто

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_n,$$

де p_1, p_2, \dots, p_n — парціальні тиски – тиски, які спричиняли б газу суміші, якби вони займали об'єм, що дорівнює об'єму суміші за тієї ж температури.

3.2.1 Рівняння Клапейрона-Менделєєва

Стан певної маси газу визначається трьома термодинамічними параметрами - тиском p , об'ємом V і температурою T . Між цими параметрами існує певний зв'язок, що називається рівнянням стану, який у загальному вигляді визначається виразом

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

де кожна змінна є функцією двох інших.

Клапейрон вивів рівняння стану ідеального газу, об'єднав закони Бойля-Маріотта і Гей-Люссака.

Це рівняння набуває такого вигляду

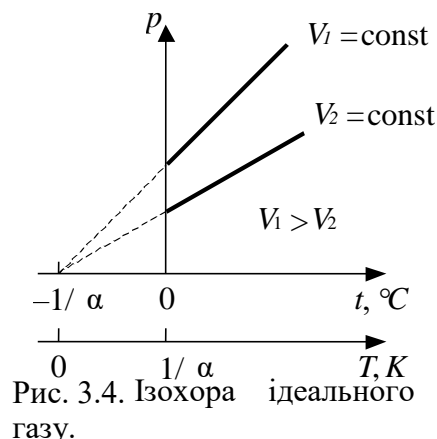


Рис. 3.4. Ізохора ідеального газу.

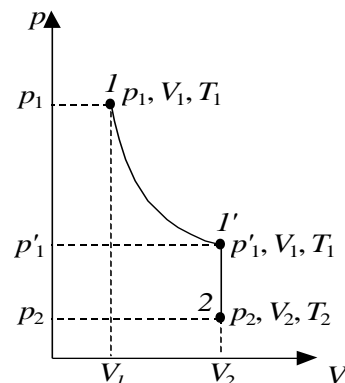


Рис.3.5. До виведення рівняння Клапейрона-Менделєєва.

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

через те, що стани 1 і 2 (рис.3.5), вибрані довільно, для наданої маси газу величина pV/T залишається сталою, тобто

$$pV/T = B = \text{const.} \quad (3.11)$$

Вираз (3.11) є рівнянням **Клапейрона**, в якому B — газова стала, відмінна для різних газів.

Д. І. Менделєєв об'єднав рівняння Клапейрона з законом Авогадро, зарахувавши рівняння (3.11) до одного молю, використавши молярний об'єм V_m . Відповідно до закону Авогадро, при однакових p і T молі усіх газів займають однаковий молярний об'єм V_m , тому стала B буде однаковою для всіх газів. Ця загальна для усіх газів стала позначається R і називається **молярною газовою сталою $R=8,31$ Дж/(моль·К)**.

Рівнянню

$$pV_m = RT \quad (3.12)$$

задовольняє тільки ідеальний газ, і воно є рівнянням стану ідеального газу, що також має назву рівняння **Клапейрона-Менделєєва**.

Рівняння Клапейрона-Менделєєва для маси m газу набуває вигляду

$$pV = \frac{m}{M} RT = \nu RT, \quad (3.13)$$

де $\nu = m/M$ — кількість речовини у молях, M — молярна маса (маса одного моля речовини).

Вводячи сталу **Больцмана**:

$$k = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К},$$

рівняння стану набуває вигляду

$$p = RT/V_m = kN_A T/V_m = nkT,$$

де $N_A/V_m = n$ — концентрація молекул (число молекул у одиниці об'єму).

Отже, рівняння

$$p = nkT \quad (3.14)$$

показує, що тиск ідеального газу при наданій температурі прямо пропорційний концентрації його молекул (або густині газу). При однакових температурах і тиску всі гази містять у одиниці об'єму однакове число молекул. Число молекул, що містяться у 1 м^3 газу при нормальних умовах, називається **числом Лошмідта**:

$$N_L = p_0/(kT_0) = 2,68 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}.$$

3.2.2 Основне рівняння молекулярно-кінетичної теорії ідеальних газів

Для виведення основного рівняння молекулярно-кінетичної теорії розглянемо одноатомний ідеальний газ. Припустимо, що молекули газу рухаються хаотично і зіткнення молекул з стінками посудини абсолютно пружні. Виділимо на стінці посудини певну елементарну площадку ΔS (рис. 3.6) і підрахуємо тиск на цю площадку. При кожному співударі молекула, що рухається перпендикулярно площадці, передає їй імпульс

$$m_0v - (-m_0v) = 2m_0v,$$

де m_0 — маса молекули, v — її швидкість. За час Δt площадку ΔS досягнуть тільки ті молекули, що знаходяться у об'ємі циліндра з основою ΔS та висотою $v\Delta t$ (рис. 3.6). Число цих молекул дорівнює

$$n\Delta S v\Delta t$$

де n — концентрація молекул.

Проте, необхідно зважити на те, що молекули рухаються до площадки ΔS під різними кутами і мають відмінні швидкості, враховуючи, що швидкість молекул при кожному співударі змінюється. Виведення тиску ідеального газу з використанням законів статистичної фізики наведено у прикладі 3.

Формула тиску набуває вигляду

$$p = \frac{1}{3}nm_0 \langle v_{\text{кв}} \rangle^2$$

де

$$\langle v_{\text{кв}} \rangle^2 = \bar{v}^2 = \frac{3kT}{m_0}$$

і називається **основним рівнянням молекулярно-кінетичної теорії ідеального газу**.

Враховуючи, що $n = N/V$, одержуємо

$$pV = \frac{1}{3}Nm_0 \langle v_{\text{кв}} \rangle^2,$$

або

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

де E — сумарна кінетична енергія поступального руху всіх молекул газу.

Середня кінетична енергія поступального руху однієї молекули ідеального газу

$$\langle \varepsilon_0 \rangle = E/N = m_0 \langle v_{\text{кв}} \rangle^2 / 2 = \frac{3}{2}kT \quad (3.15)$$

пропорційна термодинамічній температурі і залежить тільки від неї. Із цього рівняння виходить, що при $T = 0$ $\langle \varepsilon_0 \rangle = 0$, тобто при 0 К припиняється поступальний рух молекул газу, а його тиск дорівнює нулю. Отже, термодинамічна температура є мірою середньої кінетичної енергії поступального руху молекул ідеального газу і формула (3.15) розкриває молекулярно-кінетичне тлумачення температури.

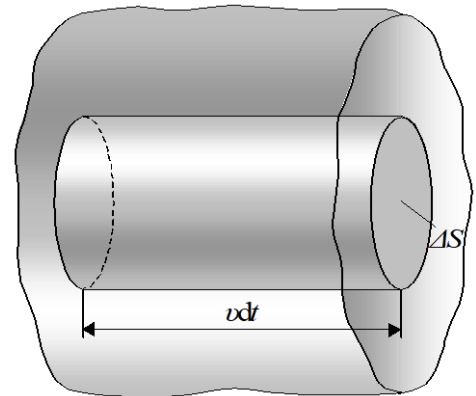


Рис.3.6. До виведення основного рівняння молекулярно-кінетичної теорії ідеального газу

3.3 Закон Максвелла для розподілу молекул ідеального газу за швидкостями

У газі, що знаходиться у стані рівноваги, встановлюється певний стаціонарний, незмінний з часом, розподіл молекул за швидкостями, який підпорядковується визначеному статистичному закону. Цей закон був виведений Дж. Максвеллом (1860 р.). При виведенні закону розподілу молекул за швидкостями Максвелл зробив припущення, що газ містить дуже велике

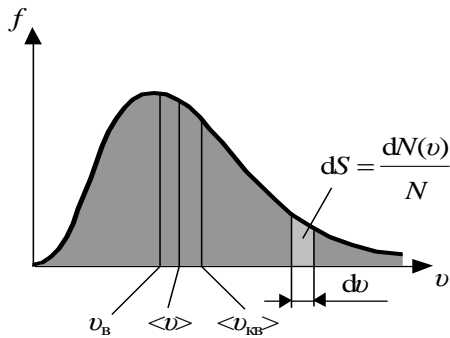


Рис.3.7.Графік функції розподілу Максвелла.

число N тотожних молекул, що знаходяться у стані хаотичного теплового руху. Припускалося також, що силові поля на газ не діють. Застосовуючи методи теорії імовірності (приклад 1) Максвелл знайшов функцію $f(v)$ — густину розподілу ймовірностей молекул ідеального газу за швидкостями:

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-m_0 v^2 / (2kT)} \quad (3.16)$$

Графік функції (3.16) наведено на рис. 3.7.

Через те, що при зростанні v множник $e^{-m_0 v^2 / (2kT)}$ змінюється швидше ніж зростає множник v^2 , то функція $f(v)$ бере початок з нуля, досягаючи максимуму при v_i , а потім асимптотично прямує до нуля. Крива несиметрична відносно v_i .

Площа, обмежена кривою розподілу та віссю абсцис, дорівнює одиниці. Це означає, що функція $f(v)$ задовольняє умові нормування

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

Швидкість, при якій функція розподілу молекул ідеального газу за швидкостями максимальна, називається найбільш імовірною швидкістю v_i . Значення найбільш імовірної швидкості знайдемо, диференціюючи вираз (3.16) за аргументом і дорівнюючи результат нулю:

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

Тоді найбільш імовірна швидкість дорівнює:

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

і разом із середньою швидкістю

$$\langle v \rangle = \sqrt{8RT / (\pi M)} = 1,13v_i,$$

середньою квадратичною швидкістю $\langle v_{KB} \rangle = \sqrt{3RT / M} = 1,22v_i$

та середньою енергією молекул

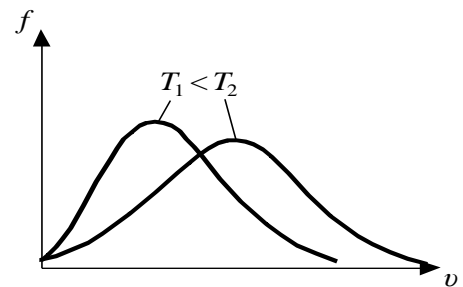


Рис.3.8.Графіки розподілу Максвелла для двох значень температур.

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2} kT,$$

характеризує стан ідеального газу.

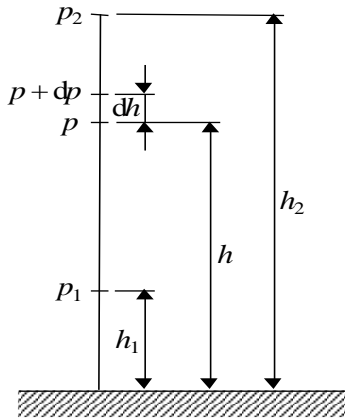


Рис.3.9. До виведення барометричної формули.

3.4 Барометрична формула. Розподіл Больцмана

Виведемо закон зміни тиску з висотою, припускаючи, що поле тяжіння однорідне, температура стала і маса всіх молекул однакова. Якщо атмосферний тиск на висоті h дорівнює p (рис. 3.9), то на висоті $h + dh$ він дорівнюватиме $p + dp$. Різниця тисків p і $p + dp$ дорівнює вазі газу, що знаходиться в об'ємі циліндра висотою dh із площею перерізу, яка дорівнює одиниці площини:

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

де ρ — густина газу на висоті h (dh настільки мала, що при зміні висоти у цих межах густину газу можна вважати сталою).

Отже,

$$dp = -\rho g dh. \quad (3.17)$$

Скористувавшись рівнянням стану ідеального газу $pV = (m/M)RT$ (m — маса газу, M — молярна маса газу), знаходимо, що

$$\rho = m/V = pM/(RT).$$

Підставивши цей вираз у (3.17) одержуємо

$$dp = -\frac{Mg}{RT} p dh$$

або

$$\frac{dp}{p} = -\frac{Mg}{RT} dh.$$

З зміною висоти від h_1 до h_2 тиск змінюється від p_1 до p_2 (рис. 3.9), тобто

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

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{Mg}{RT} (h_2 - h_1).$$

або

$$p_2 = p_1 e^{-Mg(h_2 - h_1)/(RT)}. \quad (3.18)$$

Вираз (3.18) називається **барометричною формулою**. Вона дозволяє знайти атмосферний тиск у залежності від висоти або, виміривши тиск, знайти висоту.

Так, для висоти відносно рівня моря, де тиск вважається нормальним $p = p_0$, вираз (3.18) може бути записаний у вигляді

$$p = p_0 e^{-Mgh/(RT)}, \quad (3.19)$$

Барометричну формулу (3.19) можна перетворити, якщо скористуватися виразом стану газу $p = nkT$:

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

де n — концентрація молекул на висоті h , n_0 — те ж на висоті $h = 0$. Через те, що $M = m_0 N_A$ (N_A — стала Авогадро, m_0 — маса однієї молекули), а $R = kN_A$, то

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

де $m_0gh = U$ — потенціальна енергія молекули в полі тяжіння, тобто

$$n = n_0 e^{-U/(kT)}. \quad (3.20)$$

Вираз (3.20) називається розподілом Больцмана у зовнішньому потенціальному полі.

Імовірність потрапити частинці газу у шар газу товщиною dz за визначенням приймає вигляд:

$$d\omega(z) = \frac{dN(z)}{N} = \frac{n(z) \cdot Sdz}{N} = \frac{Sn_0}{N} e^{-\frac{mgz}{kT}} dz.$$

Ця імовірність, записана у вигляді

$$d\omega(z) = A \cdot e^{-\frac{mgz}{kT}} dz, \quad (3.21)$$

називається розподілом Больцмана у полі тяжіння. Вираз (3.21) може бути узагальнений на довільне потенціальне поле:

$$d\omega(z) = A \cdot e^{-\frac{U(z)}{kT}} dz, \quad (8.35)$$

де $U(z)$ - потенціальна енергія силового поля, A - стала нормування.

3.5 Основи термодинаміки

3.5.1 Макроскопічні параметри ідеального газу

Хаотичний рух частинок речовини є невід'ємною властивістю не тільки газу, але й рідин та твердих тіл.

Властивості речовини, що розглядаються у цілому, визначаються середніми характеристиками, як, наприклад, середні швидкості. Найважливішими макроскопічними параметрами, що характеризують макроскопічний, тобто усереднений, стан тіл, є температура, тиск і об'єм. Функціональна залежність, що пов'язує один з одним тиск, об'єм і температуру, називається рівнянням стану даного тіла і є одним з найважливіших співвідношень, що характеризують його усереднені властивості.

Температура служить для характеристики ступеня нагрівання тіл, яке залежить від величини середньої енергії частинок тіла. При контакті двох тіл

частинки тіла (атоми, молекули), зіштовхуючись між собою, будуть передавати один одному енергію. Тіло, яке при цьому втрачає енергію, називають більш нагрітим, а тіло, до якого переходить енергія – менш нагрітим. Такий перехід енергії продовжується до тих пір, поки не установиться стан теплової рівноваги.

Фізичною величиною, яка характеризує стан тіла, і є однаковою для будь-яких тіл, що знаходяться у тепловій рівновазі, є середня кінетична енергія поступального руху частинок (атомів, молекул) тіла:

$$E = \frac{mv^2}{2}. \quad (3.22)$$

Якщо у тіл при контакті середні енергії частинок однакові, то, хоча при контакті цих тіл окремі частинки будуть обмінюватися енергією, але сумарного переносу енергії з одного тіла на інше відбутися не буде.

З цієї ж причини середня кінетична енергія поступального руху частинок всередині тіла обирається як мірило температури. Середня енергія виражається через температуру T , вимірювану у градусах Кельвіна K , в частках kT , де k – стала Больцмана

$$k = 1.37 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}.$$

Враховуючи, що поступальний рух має три ступеня вільності, а на одну ступень вільності приходить середня енергія, що дорівнює $\frac{kT}{2}$, для визначення температури одержуємо співвідношення

$$E = \frac{mv^2}{2} = \frac{3}{2}kT,$$

або

$$T = \frac{2E}{3k} = \frac{mv^2}{3k}.$$

Відзначимо, що одному градусу відповідає сумарна кінетична енергія частинок в одній грам-молекулі речовини, яку одержимо помноженням числа Авогадро N_0 на сталу Больцмана

$$kN_0 = 1.37 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 1 \text{ К} = 8.31 \text{ Дж}.$$

Тому що кінетична енергія є величина позитивна, то позитивна і температура T . **Визначена таким чином шкала температур називається абсолютною.** Нулем температури в цій шкалі є температура, за якої тепловий рух повністю припиняється.

По шкалі Цельсія абсолютний нуль лежить при температурі $273,15^\circ\text{C}$.

Тиск також відноситься до макроскопічних, тобто усереднених, характеристик теплового руху. Дійсно, частинки газу, зіштовхуючись з

стінками посудини, у якій знаходиться газ, передають їм деякий середній імпульс. Зміна імпульсу тіла за 1с визначає діючу на нього силу

$$\Delta p = F\Delta t.$$

Відносячи силу, діючу з боку газу, до одиниці поверхні стінки, одержуємо величину *тиску*. Одиниці вимірювання тиску

$$[P] = \frac{[F]}{[S]} = \frac{H}{m^2}.$$

Вимірюють тиск також у Паскалях

$$1Pa = 1 \frac{H}{m^2}.$$

Важливою характеристикою термодинамічної системи є її внутрішня енергія - енергія хаотичного (теплого) руху мікрочастинок системи (молекул, атомів, електронів та ін.) і енергія взаємодії цих частинок. До внутрішньої енергії не належить кінетична енергія руху системи як цілого та потенціальна енергія системи у зовнішніх полях U .

Внутрішня енергія – однозначна функція термодинамічного стану системи – у кожному стані система має цілком визначену внутрішню енергію.

Це означає, що при переході системи із одного стану до іншого зміна внутрішньої енергії визначається тільки різницею значень внутрішньої енергії цих станів і не залежить від шляху переходу.

Введемо поняття числа ступенів вільностей – числа незалежних координат, які повністю визначають положення системи у просторі.

Молекулу одноатомного газу (рис. 3.10, а) розглядають як матеріальну точку, яка має три ступені вільності поступального руху. Молекула двоатомного газу у першому наближенні розглядається сукупністю двох матеріальних точок, жорстко зв'язаних між собою (рис. 3.10,б).

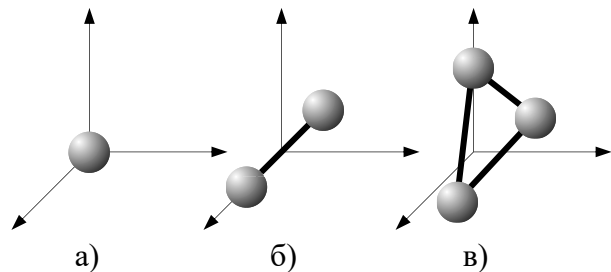


Рис.3.10. Ступені вільності молекул.

Ця система, крім трьох ступенів вільності поступального руху, має ще дві ступені вільності обертального руху. Таким чином, двоатомний газ має п'ять ступенів вільності ($i = 5$). Триатомна (рис.3.10,в) і багатоатомна молекули мають шість ступенів вільності – три поступальних та три обертальних. Для реальних молекул необхідно враховувати також ступені вільності коливального руху.

На кожен з поступальних ступенів вільності приходить у середньому однакова енергія, яка дорівнює $1/3$ значення $\langle \epsilon_0 \rangle$:

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

Для статистичної системи, що знаходиться у стані термодинамічної рівноваги, на кожний поступальний та обертальний ступінь вільності приходить в середньому кінетична енергія, що дорівнює $kT/2$, а на кожний коливальний ступінь вільності – в середньому енергія, яка дорівнює kT . Це закон Больцмана про рівномірний розподіл енергії за ступенями вільності молекул.

Колівальний ступінь вільності має вдвічі більшу енергію тому, що на нього приходить не тільки кінетична енергія (як у випадку поступального та обертального рухів), але і потенціальна, причому, середні значення кінетичної і потенціальної енергій коливального руху однакові. Таким чином, середня енергія молекули

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

де i — сума числа поступальних, числа обертальних і подвоєного числа коливальних ступенів вільності молекули:

$$i = i_{\text{пост}} + i_{\text{оберт}} + 2i_{\text{колив}}.$$

Через те, що у ідеальному газі взаємна потенціальна енергія молекул дорівнює нулю, (молекули між собою не взаємодіють) внутрішня енергія, віднесена до одного молю газу, дорівнює сумі кінетичних енергій N_A молекул:

$$U_m = \frac{i}{2} kTN_A = \frac{i}{2} RT. \quad (3.23)$$

Внутрішня енергія довільної маси m газу

$$U = \frac{m}{M} \frac{i}{2} RT = \nu \frac{i}{2} RT$$

де M — молярна маса, ν — кількість речовини у молях.

3.5.2 Перший закон термодинаміки

Внутрішня енергія термодинамічної системи може змінюватися у результаті виконання над системою роботи та передачі їй теплоти. Так, усуваючи поршень у циліндр, в якому знаходиться газ, ми стискуємо цей газ, внаслідок чого температура газу підвищується, тобто змінюється (збільшується) внутрішня енергія газу. З іншого боку, температуру газу та його внутрішню енергію можна підвищити за рахунок деякої кількості теплоти – енергії, переданої системі зовнішніми тілами шляхом теплообміну. Таким чином, можна сказати про дві форми передачі енергії від одних тіл до інших - роботу і теплопередачу. Енергія механічного руху може перетворюватися в енергію теплового руху і навпаки. При цих перетвореннях виконується закон збереження і перетворення енергії. У термодинамічних процесах таким законом є перший закон термодинаміки.

Припустимо, що деяка система (газ, замкнений у циліндр під поршнем)

маючи внутрішню енергію U_1 , одержала деяку кількість теплоти Q і, переходячи у новий стан, що характеризується внутрішньою енергією U_2 , виконує роботу A над зовнішнім середовищем, тобто, проти зовнішніх сил. Кількість теплоти вважається позитивною, коли вона передається системі, а робота позитивною, коли система виконує її проти зовнішніх сил. Досвід показує, що відповідно до закону збереження енергії при будь-якому способі переходу системи з першого стану в другий зміна внутрішньої енергії $\Delta U = U_2 - U_1$ буде однаковою і дорівнює різниці між кількістю теплоти Q , одержаною системою і роботою A , що виконується системою проти зовнішніх сил:

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

або

$$Q = \Delta U + A. \quad (3.24)$$

Рівняння (3.24) виражає перший закон термодинаміки: теплота, що надається системі, витрачається на зміну її внутрішньої енергії і на виконання системою роботи проти зовнішніх сил. Вираз (3.24) у диференціальній формі набуває вигляду

$$dQ = dU + dA,$$

або у більш коректній формі

$$\delta Q = dU + \delta A, \quad (3.25)$$

де dU — нескінченно мала зміна внутрішньої енергії, δA — елементарна робота, δQ — нескінченно мала кількість теплоти.

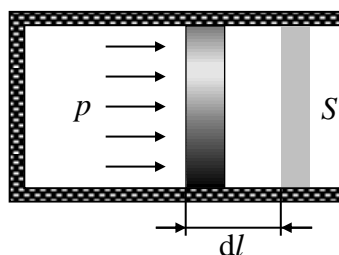


Рис.3.11. Газ під поршнем у циліндричній посудині.

В цьому виразі dU є повним диференціалом, а δA та δQ такими не є.

Якщо система періодично повертається до початкового стану, то зміна її внутрішньої енергії $\Delta U = 0$. Тоді, відповідно до першого закону термодинаміки

$$A = Q.$$

3.5.3 Робота газу при зміні його об'єму

Розглянемо газ, що знаходиться під поршнем у циліндричній посудині (рис. 3.11). Якщо газ, поширюючись, пересуває поршень на нескінченно малу відстань dl , то виконує роботу

$$\delta A = F dl = pS dl = p dV,$$

де S — площа поршню, $S dl = dV$ — зміна об'єму системи.

Таким чином,

$$\delta A = p dV \quad (3.26)$$

повну роботу A , що виконується газом при зміні його об'єму від V_1 до V_2 , знайдемо інтегруванням

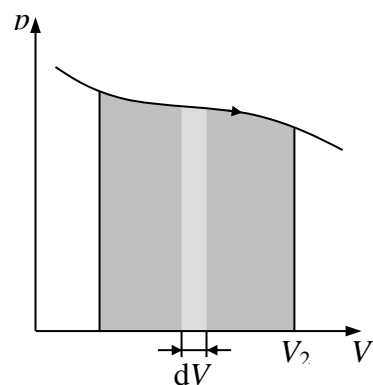


Рис.3.12. Графічне зображення роботи газу.

формули (3.26):

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV . \quad (3.27)$$

Виконувану при цьому роботу можна зобразити графічно за допомогою кривої у координатах p, V (рис.3.12).

Нехай процес розширення газу зображується кривою 1-2 на рис. 3.13.

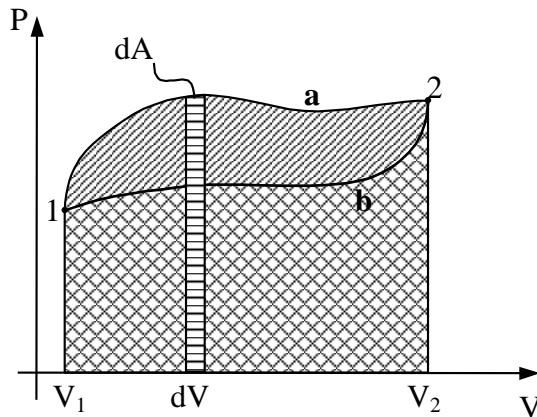


Рис. 3.13. Процес розширення газу. 1,2 – початкова і кінцева точка процесу. Заштрихована площа чисельно дорівнює роботі по розширенню газу з стану 1 у стан 2. При зворотному процесі 2-1 стискання газу зроблена робота не дорівнює роботі по розширенню газу. dA - нескінченно мала робота.

Тоді площа діаграми дає роботу, здійснювану газом у наведеному процесі. Необхідно відзначити, що робота по розширенню газу залежить від шляху, по якому відбувається розширення газу. При круговому процесі робота не дорівнює нулю. Якщо газ не одержує зовні ніякої енергії, то робота при розширенні виробляється за рахунок його внутрішньої енергії. Ця енергія містить в собі кінетичну енергію теплового руху атомів газу і потенціальну енергію їх взаємодії. При круговому процесі розширення і стискання газу внутрішні енергії стану 1 і стану 2 – величини сталі і зміна внутрішньої енергії при круговому процесі дорівнює нулю. Тому що робота при прямому процесі 1-2 і зворотному 2-1 не однакова, а зміна внутрішньої енергії при цьому однакова, це означає, що частина внутрішньої енергії змінюється без здійснення роботи. Процес зміни внутрішньої енергії без виконання роботи називається теплообміном. Він може відбуватися при стиканні тіл, які мають різну температуру.

Енергія, що передається у результаті теплообміну, називається кількістю теплоти Q .

Таким чином, нескінченно мала зміна внутрішньої енергії газу складається з двох частин: вона зростає за рахунок одержаної газом кількості тепла dQ і зменшується за рахунок виконаної тілом роботи $dA = PdV$. Це твердження

$$dE = dQ - PdV \quad (3.28)$$

виражає закон збереження енергії при теплових процесах.

Внутрішня енергія E є функцією стану: у кожному визначеному стані тіло (газ) має певну енергію. Тому повна зміна енергії тіла при процесі є величиною, залежною лише від кінцевого і початкового станів: $E_2 - E_1$. Розподіл витраченої енергії на кількість теплоти Q і роботу A неоднозначний і залежить від шляху переходу з початкового у кінцевий стан. Зокрема, при круговому процесі повна зміна енергії дорівнює нулю, а поглинена тілом кількість теплоти Q і виконана ним робота A відмінні від нуля і рівні одна одній:

$$Q = A. \quad (3.29)$$

3.5.4 Теплоємність

Питома теплоємність речовини – величина, яка дорівнює кількості теплоти, необхідної для нагрівання 1 кг речовини на 1 К:

$$c = \frac{\delta Q}{m dT}. \quad (3.30)$$

Одиниця питомої теплоємності — джоуль на кілограм-кельвін (Дж/(кг·К)).

Молярна теплоємність - величина, яка дорівнює кількості теплоти, необхідної для нагрівання 1 моля речовини на 1 К:

$$C_m = \frac{\delta Q}{\nu dT}, \quad (3.31)$$

де $\nu = m/M$ — кількість речовини у молях.

Одиниця молярної теплоємності — джоуль на моль-кельвін (Дж/(моль·К)).

Питома теплоємність зв'язана з молярною C_m співвідношенням

$$C_m = cM, \quad (3.32)$$

де M — молярна маса речовини.

Розрізняють теплоємності при сталому об'ємі та сталому тискові. Запишемо вираз першого закону термодинаміки (3.25) для 1 моля газу, враховуючи формулу (3.24):

$$C_m dT = dU_m + p dV_m. \quad (3.33)$$

Якщо газ нагрівається при сталому об'ємі, то робота зовнішніх сил дорівнює нулю, а теплота, яка надається зовні, йде тільки на зростання його внутрішньої енергії

$$C_v = \frac{dU_m}{dT}, \quad (3.34)$$

тобто молярна теплоємність газу при сталому об'ємі C_v дорівнює зміні внутрішньої енергії 1 моля газу при підвищенні його температури на 1 К. Відповідно до формули (3.23),

$$dU_m = \frac{i}{2} R dT, \quad (3.35)$$

тоді

$$C_V = iR/2. \quad (3.36)$$

Якщо газ нагрівається при сталому тиску, то вираз (3.33) можна записати у вигляді

$$C_p = \frac{dU_m}{dT} + \frac{pdV_m}{dT}. \quad (3.37)$$

Враховуючи, що $\frac{dU_m}{dT}$ не залежить від типу процесу і завжди дорівнює C_V , продиференціювавши рівняння $pV_m = RT$ по T ($p = \text{const}$), одержимо

$$C_p = C_V + R \quad (3.38)$$

Вираз (3.38) називається **рівнянням Майєра**. Воно показує, що C_p завжди більша C_V на величину молярної газової сталої. Використовуючи (3.36), вираз (3.38) можна записати у вигляді

$$C_p = \frac{i+2}{2} R \quad (3.39)$$

Важливе значення має відношення

$$\gamma = C_p / C_V = (i+2) / i. \quad (3.40)$$

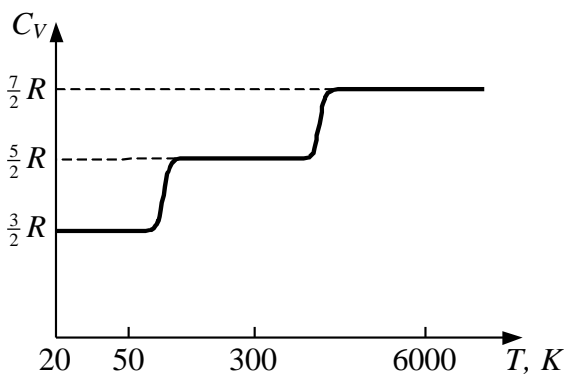


Рис.3.14. Експериментальна залежність C_V від t температури для водню.

Молярні теплоємності не залежать від температури тільки для одноатомних газів. Навпаки, вже для двоатомних газів, молекули яких мають три поступальних, два обертальних та одну коливну ступінь вільності, виявляється температурна залежність. Відповідно до закону рівномірного розподілу енергії за ступенями вільності, для кімнатних температур

$$C_V = 7/2 R. \quad (3.41)$$

Якісна експериментальна залежність молярної теплоємності C_V водню наведена на (рис. 3.14).

3.5.5 Застосування першого закону термодинаміки до ізопроцесів

Серед рівноважних процесів, що відбуваються з термодинамічними системами, виділяють ізопроцеси, у яких один з основних параметрів стану зберігається сталим.

Ізохорний процес ($V = \text{const}$). Діаграма цього процесу (**ізохора**) в координатах p, V зображується прямою, паралельною до вісі ординат (рис.3.15), де процес $1-2$ відповідає ізохорному нагріву, а $1-3$ — ізохорному охолодженню. При ізохорному процесі газ не виконує роботи над зовнішніми тілами, тобто

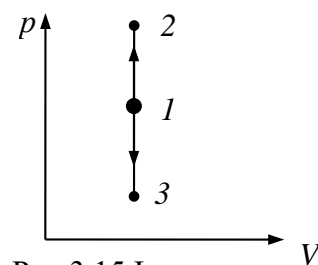


Рис.3.15. Ізохора в координатах P_1V

$$\delta A = p dV = 0. \quad (3.42)$$

З першого закону термодинаміки ($\delta Q = dU + \delta A$) для ізохорного процесу випливає, що вся теплота, яка передається газу, йде на збільшення його внутрішньої енергії

$$\delta Q = dU. \quad (3.43)$$

Відповідно до формули (3.41),

$$dU_m = C_V dT.$$

Тоді для довільної маси газу одержимо

$$\delta Q = dU = \frac{m}{M} C_V dT \quad (3.44)$$

Ізобарний процес ($p = \text{const}$). Діаграма цього процесу (**ізобара**) у координатах p, V зображується прямою, паралельною вісі V . При ізобарному процесі робота газу (рис. 3.16) при розширенні об'єму від V_1 до V_2 дорівнює

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_2 - V_1) \quad (3.45)$$

Якщо використати рівняння Клапейрона-Менделєєва для вибраних двох станів,

$$pV_1 = \frac{m}{M} RT_1, \quad pV_2 = \frac{m}{M} RT_2,$$

тоді одержимо вираз

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

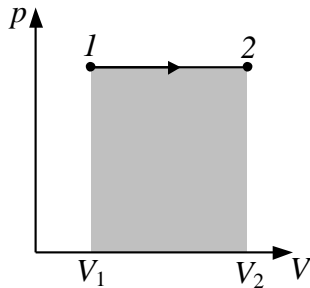


Рис.3.16. Ізобара у координатах P_1V

Вираз (3.45) для роботи ізобарного розширення набуває вигляду

$$A = \frac{m}{M} R(T_2 - T_1) \quad (3.46)$$

При ізобарному процесі зміна кількості теплоти газу масою m має вигляд

$$dQ = \frac{m}{M} C_p dT,$$

тоді внутрішня енергія газу зростає і набуває значення

$$dU = dQ - dA = \frac{m}{M} C_p dT - \frac{m}{M} R dT = \frac{m}{M} C_V dT.$$

Ізотермічний процес ($T = \text{const}$). Ізотермічний процес визначається законом Бойля-Маріотта:

$$pV = \text{const}.$$

Діаграма цього процесу (**ізотерма**) у координатах p, V зображується гіперболою (рис. 3.17).

Знайдемо роботу ізотермічного розширення газу, використовуючи рівняння Клапейрона-Менделєєва :

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

Через те, що при $T = \text{const}$ внутрішня енергія ідеального газу не змінюється, то

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

з першого закону термодинаміки ($\delta Q = dU + \delta A$) випливає, що для ізотермічного процесу

$$\delta Q = \delta A,$$

тобто вся кількість теплоти, що надається газу, витрачається на виконання їм роботи проти зовнішніх сил:

$$Q = A = \frac{m}{M} RT \ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (3.47)$$

Адіабатичний процес. Політропний процес

Адіабатичним називається процес, у якому відсутній теплообмін ($\delta Q = 0$) між системою та навколишнім середовищем. До адіабатичних процесів можна віднести усі процеси, що протікають досить швидко. Наприклад, процес розповсюдження звуку в середовищі.

З першого закону термодинаміки ($\delta Q = dU + \delta A$) для адіабатичного процесу випливає, що

$$\delta A = -dU, \quad (3.48)$$

тобто зовнішня робота виконується за рахунок зміни внутрішньої енергії системи.

Використовуючи вирази (3.26) та (3.41) для довільної маси газу перепишемо рівняння (3.48) у вигляді

$$p dV = -\frac{m}{M} C_v dT \quad (3.49)$$

Продиференціювавши рівняння стану для ідеального газу $pV = \frac{m}{M} RT$, одержуємо:

$$p dV + V dp = \frac{m}{M} R dT \quad (3.50)$$

Вилучаючи з (3.49) і (3.50) температуру T , одержуємо:

$$\frac{p dV + V dp}{p dV} = -\frac{R}{C_v} = -\frac{C_p - C_v}{C_v}$$

Поділивши змінні і враховуючи, що $C_p / C_v = \gamma$, знаходимо

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

Інтегруючи це рівняння у межах від p_1 до p_2 і відповідно від V_1 до V_2 , а потім потенціюючи, приходимо до виразу

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

або

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

Через те, що стани 1 та 2 вибрані довільно, можна записати

$$pV^\gamma = \text{const}. \quad (3.51)$$

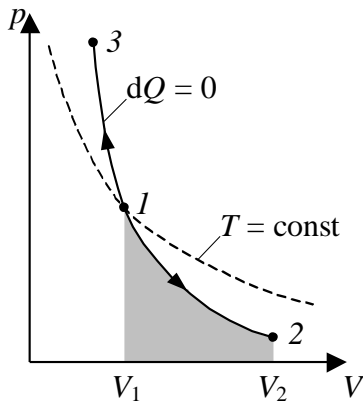


Рис.3.17. Порівняння адиабати та ізотерми ідеального газу.

Одержаний вираз є рівнянням **адиабатичного процесу** або **рівнянням Пуассона**.

Для переходу до змінних T , V або p , T вилучимо за допомогою рівняння Клапейрона-Менделєєва

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

відповідно тиск або об'єм:

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}, \quad (3.52)$$

$$T^\gamma p^{1-\gamma} = \text{const}. \quad (3.53)$$

Вирази (3.51 – 3.53) представляють рівняння адиабатичного процесу. В цих рівняннях безрозмірна величина

$$\gamma = C_p / C_v = c_p / c_v = (i + 2) / i \quad (3.54)$$

називається **показником адиабати** (або **коефіцієнтом Пуассона**). Діаграма адиабатичного процесу (**адиабата**) у координатах p , V зображується гіперболою (рис. 3.17). З рисунка видно, що адиабата ($pV^\gamma = \text{const}$) більш крута, ніж ізотерма ($pV = \text{const}$).

Підррахуємо роботу газу в адиабатичному процесі. Запишемо рівняння (3.49) у вигляді

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

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

$$A = -\frac{m}{M} C_v \int_{T_1}^{T_2} dT = \frac{m}{M} C_v (T_1 - T_2). \quad (3.55)$$

Ізохорний, ізобарний, ізотермічний та адиабатичний процеси мають загальну особливість — вони відбуваються при сталій теплоємності. У перших двох процесах теплоємності відповідно однакові C_v та C_p , в ізотермічному процесі ($dT = 0$) теплоємність дорівнює $\pm \infty$, в адиабатичному ($\delta Q = 0$) теплоємність дорівнює нулю. Процес, у якому теплоємність залишається сталою, називається **політропним**.

Рівняння для політропи:

$$pV^n = \text{const}, \quad (3.56)$$

де $n = (C - C_p) / (C - C_v)$ — показник політропи.

При $C = 0$, $n = \gamma$ з (3.56) одержуємо рівняння адіабати;

при $C = \infty$, $n = 1$ — рівняння ізотерми;

при $C = C_p$, $n = 0$ — рівняння ізобари,

при $C = C_v$, $n = \pm \infty$ — рівняння ізохори.

Отже, усі розглянуті процеси є окремими випадками політропного процесу.

3.5.6 Круговий процес (цикл)

Круговим процесом (або **циклом**) називається процес, при якому система, пройшовши через ряд станів, повертається до початкового. На діаграмі процесів цикл зображується замкненою кривою (рис. 3.18). Цикл, що виконується ідеальним газом, можна поділити на процеси розширення (1—2) та стиску (2—1) газу. Робота розширення позитивна ($dV > 0$), робота стиску негативна ($dV < 0$). Отже, робота, яка виконується газом за цикл, визначається площею, що охоплюється замкненою кривою.

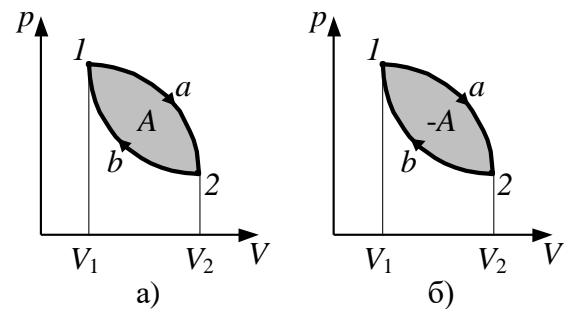


Рис. 3.18. Відображення циклу.

У результаті кругового процесу система повертається до початкового стану і, отже, повна зміна внутрішньої енергії дорівнює нулю. Тому перший закон термодинаміки для кругового процесу

$$Q = dU + A = A \quad (3.57)$$

Тобто робота, яка виконується за цикл, дорівнює кількості одержаної теплоти. Однак, у результаті кругового процесу система може як одержувати теплоту, так і віддавати, тому

$$Q = Q_1 - Q_2,$$

де Q_1 — кількість теплоти, що одержана системою, Q_2 — кількість теплоти, що віддається системою. Тому **термічний коефіцієнт корисної дії для кругового процесу** набуває вигляду

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}. \quad (3.58)$$

Термодинамічний процес називається зворотним, якщо він може виконуватися як у прямому, так і у зворотному напрямках.

3.5.7 Ентропія. Її статистичне тлумачення та зв'язок із термодинамічною ймовірністю

Ентропія має властивість адитивності: ентропія системи дорівнює сумі ентропій тіл, що входять до системи. Властивість адитивності мають також внутрішня енергія, маса і об'єм. Більш глибокий сенс ентропії розкривається у статистичній фізиці, де ентропія зв'язується з термодинамічною ймовірністю стану системи. Термодинамічна ймовірність W стану системи – число способів, якими може бути реалізований даний стан макроскопічної системи. Відповідно до Больцмана (1872 р.), ентропія S системи та термодинамічна ймовірність W зв'язані між собою таким чином

$$S = k \ln W, \quad (3.59)$$

де k — стала Больцмана.

Отже, ентропія може розглядатися як міра ймовірності того чи іншого стану термодинамічної системи. Формула Больцмана дозволяє надати ентропії таке статистичне тлумачення: ентропія є мірою неупорядкованості системи. У стані рівноваги – найбільш імовірному стані системи – ентропія максимальна. Через те, що реальні процеси незворотні, тому можна стверджувати, що усі процеси в замкненій системі спрямовані до збільшення її ентропії – це **закон зростання ентропії**.

Другий закон термодинаміки

Перший закон термодинаміки формулює закон збереження і перетворення енергії та не дозволяє встановити напрямку розвитку термодинамічних процесів. Напрямок розвитку термодинамічних процесів визначає другий закон термодинаміки.

Другий закон термодинаміки можна сформулювати як закон збільшення ентропії замкненої системи при необоротних процесах: будь-який необоротний процес у замкненій системі відбувається таким чином, що ентропія системи при цьому збільшується. Можна надати більш стисле формулювання другого закону термодинаміки: у процесах, що відбуваються у замкненій системі, ентропія не зменшується. При необоротних процесах у замкненій системі ентропія завжди зростає.

Формула Больцмана (3.59) дозволяє пояснити зростання ентропії у замкненій системі при необоротних процесах: зростання ентропії означає перехід системи з менш імовірних до більш імовірних станів.