

Лекция 15. Термодинамика.

1. Термодинамические системы.
2. Уравнение состояния. Идеальный газ.
3. Макроскопические параметры. Газовые законы.

1. Термодинамические системы

Термодинамика и молекулярная физика взаимно дополняющие друг друга разделы физики, отличающиеся различным подходом к изучению макроскопических процессов в телах. *Молекулярная физика* исходит из представления об атомно-молекулярном строении вещества, рассматривая теплоту как беспорядочное движение атомов и молекул. Кроме того, в круг задач молекулярной физики входит изучение свойств и строения отдельных атомов и молекул. Молекулярную физику часто называют также *молекулярно-кинетической теорией строения вещества*.

Термодинамика, или общая теория теплоты, является феноменологической наукой, которая рассматривает теплоту как род какого-то внутреннего движения, не пытаясь конкретизировать, что это за движение. Её выводы основаны на общих *принципах*, или *началах*, являющихся обобщением опытных фактов.

Термодинамика изучает термодинамические (ТД) системы. Сначала зададим набор критериев для определения термодинамической системы, а затем его определение.

Первый критерий – число частиц N .

В 1 см^3 воздуха при нормальных условиях содержится $2.7 \cdot 10^{19}$ молекул, а в 1 см^3 жидкости (или твердого тела) $\sim 10^{22} – 10^{23}$. Следовательно, все реальные тела – это системы, состоящие из очень большого числа частиц ($1 \ll N < \infty$). Такие реальные тела будем называть *макроскопическими системами*, состоящими из *микроскопических* частиц.

Второй критерий – равновесное состояние.

В механике (ограничимся сравнением с классической) мгновенное состояние системы определяется координатами и скоростями образующих её частиц. В молекулярной физике состояния, описанные в каждый момент времени столь детально, называются *динамическими состояниями*, или *микросостояниями*. Однако важно отметить, что подобное детальное описание микросостояний, ввиду колоссальности числа частиц в рассматриваемых системах,

не только невозможно осуществить фактически, но и само по себе не представляет интереса для описания поведения систем, состоящих из огромного числа частиц. Понятие микросостояния в классическом или квантовом смысле полезно лишь потому, что может быть связано с *макроскопическими свойствами* вещества и служить для определения последних.

Опыт показывает, что физическая система, изолированная от внешней среды, через достаточно большой промежуток времени *самопроизвольно* приходит в состояние, характеризуемое определенным набором макроскопических параметров, которые не меняются со временем. Это состояние называется *термодинамически равновесным*.

К *макроскопическим параметрам* системы относятся давление, плотность, температура, концентрация, объем системы и т.д. Именно эти параметры характеризуют свойства системы как целого, но не поведение отдельных молекул.

Третий критерий – условие на параметры системы.

Состояние, описанное с помощью макроскопических параметров, называется *макроскопическим состоянием, или макросостоянием*. Например, термодинамически равновесное состояние газа в отсутствие внешних силовых полей полностью определяется его массой, химической природой, давлением и температурой. В этом случае объем, занимаемый газом, не является независимым параметром, а может быть вычислен из *уравнения состояния*.

В состоянии термодинамического равновесия каждый внутренний параметр является однозначной функцией внешних параметров и температуры системы.

Четвертый критерий – выполнение I, II и III начала термодинамики.

Все начала будут сформулированы позже, а для дальнейшего изучения введем некоторые определения.

Процесс – переход системы из одного состояния в другое состояние, при котором изменяются параметры ТД системы.

Необратимым называется процесс, который нельзя провести в противоположном направлении через все те же самые промежуточные состояния.

Нестатические процессы – реальные процессы, происходящие с конечной скоростью изменения параметров ТД системы.

Квазистатические процессы – медленные процессы, состоящие из множества равновесных состояний. Из такого определения следует, что такие процессы обратимы.

Состояние, в котором хотя бы один из параметров не имеет определенного значения, называется *неравновесным*.

Состояние термодинамической системы будет *равновесным*, если все параметры состояния имеют определенные значения, не изменяющиеся с течением времени.

Термодинамические системы, которые не обмениваются с внешней средой ни энергией, ни веществом, называются *замкнутыми*.

Итак, термодинамической системой называется совокупность макроскопических тел, которые могут обмениваться энергией между собой и с внешней средой.

2. Уравнение состояния. Идеальный газ.

При формулировании третьего критерия мы сказали, что объем системы может быть вычислен из уравнения состояния. Давайте выясним вид этой функциональной зависимости.

Все реальные тела, как было сказано ранее, это системы огромного числа частиц. Для описания таких систем применяется модель *идеального газа*. Это газ, молекулы которого рассматриваются как материальные точки, имеющие массу, но не имеющие размеров, силы взаимодействия между которыми отсутствуют, и которые сталкиваются как упругие шары.

Опыт показывает, что в состоянии термодинамического равновесия *макроскопические параметры* (объем, давление и температура) находятся в функциональной зависимости не только для идеальных, но и для реальных газов, а

также для любых физически однородных и изотропных тел. Эту функциональную зависимость можно выразить уравнением

$$f(P, V, T) = 0 \quad (15.1)$$

Приведенное соотношение (15.1) называется *уравнением состояния тела*. Вид функции различен для разных тел.

Уравнение состояния принадлежит к числу *важнейших характеристик макроскопических* свойств физически однородных тел. Термодинамика заимствует уравнения состояния из *опыта* – его нельзя вывести теоретически из общих принципов термодинамики. Теоретически уравнения состояния могут быть получены методами статистической физики.

Для идеальных газов уравнением состояния является уравнение Менделеева-Клапейрона. Для одного моля газа оно имеет вид:

$$PV = RT \quad (15.2)$$

Уравнение состояния идеального газа (15.2) было установлено экспериментально на основании ряда работ по газовым законам: Бойля и Мариотта в XVII веке, Гей-Люссака и Шарля в XIX веке. В современном виде уравнение состояния идеального газа было получено Клапейроном в 1834 г. и обобщено Менделеевым в 1874 г.

$$PV = \frac{m}{M} RT \quad (15.3)$$

Поэтому уравнение (15.3) называют уравнением Менделеева – Клапейрона.

Реальные газы лишь приблизительно описываются уравнением (15.3).

3. Макроскопические параметры. Газовые законы.

Как уже выше говорилось, состояние некоторой массы газа определяется тремя термодинамическими параметрами: давлением P , объемом V и температурой T . Уравнение (15.3) объединяет ряд экспериментально установленных частных газовых законов [1-4]. Каждый из них описывает поведение газа при условии, что изменяются лишь два параметра.

Температура. Закон Бойля-Мариотта.

Любая система обладает неким запасом внутренней энергии, не связанный с положением или движением системы как целого относительно внешней среды. О внутренней энергии мы еще поговорим подробнее, а сейчас нам достаточно интуитивного понимания, что, передвигая кастрюлю с водой, мы не сможем прокипятить воду, хотя кинетическая энергия и увеличится. Чтобы добиться кипения надо передать некоторое количество теплоты кастрюле с водой.

Для количественной характеристики внутренней энергии вводится понятие *температуры*. Опыт показывает, что она характеризует состояние теплового равновесия тел. Если привести в соприкосновение два тела с разными температурами, то в результате взаимодействия между молекулами эти тела будут обмениваться энергией. Через некоторое время температуры выровняются, и передача теплоты прекратится, наступит состояние теплового равновесия. Состояние теплового равновесия и есть то состояние, в которое переходит с течением времени любая изолированная система.

Для определения значения температуры какого-либо тела необходимо выбрать этalon температуры, то есть тело, которое при определённых условиях, равновесных и достаточно легко воспроизводимых, имело бы определённое значение температуры. Это значение температуры является *реперной точкой* соответствующей шкалы температур - упорядоченной последовательности значений температуры, позволяющей количественно определять температуру того или иного тела. Температурная шкала позволяет косвенным образом определять температуру тела путем прямого измерения какого-либо его физического параметра, зависящего от температуры.

Наиболее часто при получении шкалы температур используются свойства воды. Точки таяния льда и кипения воды, при нормальном атмосферном давлении, выбраны в качестве реперных точек в современных (но не обязательно изначальных) температурных шкалах, предложенных Андерсоном Цельсием (1701 - 1744), Рене Антуаном Фершо Реомюром (1683 - 1757), Даниэлем

Габриэлем Фаренгейтом (1686 - 1736).

Обычные способы определения температуры основаны на зависимости от нее ряда свойств тел (объема, давления и др.). При этом выбирается термометрическое тело и градуировка температурной шкалы. Наиболее распространенной является стоградусная шкала (шкала Цельсия).

Участок этой шкалы между точками замерзания (кристаллизации воды или, что то же самое, плавления льда) и кипения воды при нормальном атмосферном давлении делится на 100 равных частей. Такая часть называется *градусом Цельсия* (обозначается $t^{\circ}\text{C}$). Таким образом, точке кристаллизации воды соответствует 0°C , а точке кипения — 100°C . В США используют также шкалу Фаренгейта (обозначается $t^{\circ}\text{F}$). За нуль своей шкалы Фаренгейт выбрал наименьшую температуру, которую он мог воспроизвести в своей лаборатории — точку плавления смеси соли и льда. Точке замерзания воды в этой шкале соответствует температура 32°F , а точке кипения — 212°F . Этот интервал разделен не на сто, а на 180 частей (аналогично угловым градусам). Поэтому градус Фаренгейта меньше градуса Цельсия. Связь температур в этих двух шкалах дается формулами

$$t^{\circ}\text{F} = 32 + \frac{9}{5}t^{\circ}\text{C} \quad (15.4)$$

$$t^{\circ}\text{C} = \frac{5}{9}(t^{\circ}\text{F} - 32) \quad (15.5)$$

В физике пользуются термодинамической (старое название: абсолютной) шкалой температур (шкалой Кельвина), которая не зависит от термометрического тела, а устанавливается на основе законов термодинамики.

До 2019 года один кельвин определяется как единица термодинамической температуры, равная $\frac{1}{273,16}$ части термодинамической температуры тройной точки воды (точка равновесия трех агрегатных состояний: пара, воды и льда). Тройная точка воды была выбрана вместо её точки кипения потому, что температура тройной точки не зависит от давления и определяется более точно. По шкале Цельсия тройной точке воды соответствует температура $0,01^{\circ}\text{C}$. На 26-й генеральной конференции по мерам и весам была принята

резолюция о значительном переопределении основных единиц СИ, которое, в частности включало в себя переопределение кельвина через значение постоянной Больцмана, которая равна $k = 1,380649 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$.

Для связи температур по термодинамической шкале и стоградусной шкале Цельсия используем

$$T \text{ К} = t^\circ\text{C} + 273,15 \quad (15.6)$$

Абсолютный нуль температуры по шкале Кельвина лежит на 273,16 ниже температуры тройной точки воды.

С классической точки зрения абсолютный нуль температуры определяет состояние, при котором в телах прекращается всякое движение. Однако с точки зрения современной физики, использующей квантовые представления, в телах при абсолютном нуле атомы совершают *нулевые колебания*, которым соответствует *нулевая энергия*. Это движение уже не является тепловым. Ему соответствует минимальная энергия, которая уже не может быть отнята у тела, если остаются постоянными объем и прочие внешние параметры, определяющие состояние тела.

Величина нулевой энергии может быть весьма значительной. Так, например, энергия жидкого гелия при температуре, близкой к абсолютному нулю, в три раза превышает его теплоту испарения. Вследствие этого кристалл гелия, находящийся под давлением собственных насыщенных паров, становится нестабильным и переходит в жидкое состояние. Переход гелия в твердое состояние возможен лишь при повышенном давлении, под влиянием которого атомы гелия сближаются и силы молекулярного притяжения возрастают.

Абсолютный нуль может быть определен как такая температура, при которой в теле прекращается тепловое движение и остается только движение частиц, связанное с нулевой энергией.

Закон Бойля — Мариотта описывает процесс в идеальном газе при постоянной температуре — *изотермический процесс* (от др.-греч. ἴσος «равный» и θέρμη «жар») $T = \text{const.}$

Этот закон был впервые установлен в 1662 году Робертом Бойлем (R.

Boyle, 1627–1691) на основании собственных экспериментов. В 1676 году независимо от него к этому закону пришел Эдм Мариотт (E. Mariotte, 1620–1684). Бойль обнаружил, что для постоянной массы разреженного газа произведение объема газа на давление зависит только от температуры.

Закон Бойля–Мариотта принято формулировать так: при постоянной температуре и отсутствии химических процессов давление P газовой системы постоянной массы ($m = \text{const}$) на стенки сосуда обратно пропорционально его объему V :

$$P \sim \frac{1}{V} \text{ или } PV = \text{const} \quad (15.7)$$

Графически изотермический процесс в различных координатах изображен на рисунке 15.1, а в координатах P и V кривая называется *изотермой*.

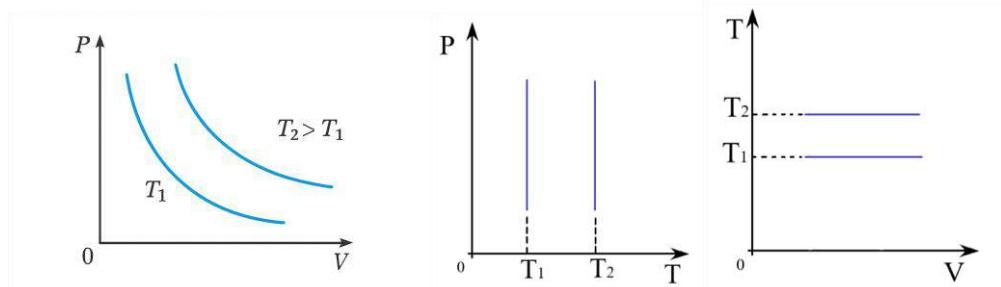


Рис.15.1 Изотермический процесс в идеальном газе в различных координатах.

Объем. Закон Шарля.

Объем, как физическая величина, отражает фундаментальную связь между атомами в материале, учитывая их взаимодействие и, как следствие, структуру и свойства вещества. Он зависит от межмолекулярных взаимодействий, при этом силы на малых расстояниях между соседними молекулами имеют характер отталкивания, а на больших – характер притяжения.

Так как мы рассматриваем модель идеального газа, т.е. взаимодействием пренебрегаем, то объем рассматривается как количественная мера пространства занимаемое газом. Единицей измерения объема является м^3 . Часто на практике используется внесистемная единица $1\text{l} = 10^{-3}\text{м}^3$.

Закон Шарля описывает изменение давления идеального газа с ростом температуры при постоянном объеме – изохорный (др.-греч. ἴσος «равный») и

χώρος «[занимаемое] место») процесс $V = const$.

Французский ученый Жак Шарль (J. Charles, 1746–1823) в 1787 году предположил, что при постоянном объеме ($V = const$) давление газа постоянной массы ($m = const$) пропорционально температуре:

$$\frac{P}{T} = const \text{ или } P = P_0(1 + \alpha t) \quad (15.8)$$

где P_0 - давление при температуре $t = 0^\circ\text{C}$, α - температурный коэффициент расширения газа $\alpha = \frac{1}{273,15}$.

Графически изохорный процесс в различных координатах изображен на рисунке 15.2, а в координатах P и T прямая называется *изохорой*.

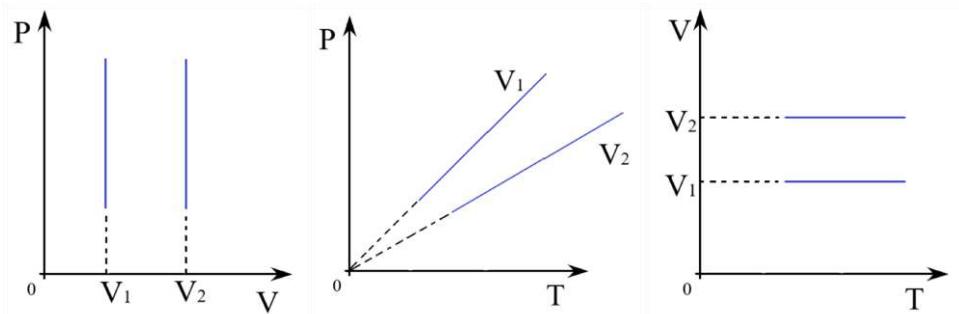


Рис.15.2 Изохорный процесс в идеальном газе в различных координатах.

Давление. Закон Гей-Люссака

Из курса механики мы знаем, что давление — это сила, действующая на единицу поверхности и перпендикулярная ей, определяется по формуле:

$$P = \frac{F_\perp}{S} \quad (15.9)$$

Далее в курсе более подробно рассмотрим давление как результат ударов молекул газа о стенку этого сосуда.

В системе СИ давление измеряется в Па. На практике могут быть использованы внесистемные единицы измерения: 1 атм. = 10^5 Па; 1 мм. рт. ст. = 1 Тор = 133,3 Па; 1 бар = 10^5 Па.

Закон Гей-Люссака — описывает тепловое расширение идеального газа при постоянном давлении — изобарный (от др.-греч. ἴσος «равный» и βάρος «тяжесть, вес») процесс $P = const$.

Вместе с экспериментальным подтверждением закона Шарля в 1802 году Жозеф Луи Гей-Люссак установил, что при постоянном давлении и одинаковом количестве вещества расширение газов происходит одинаково при повышении температуры на одну и ту же величину:

$$\frac{V}{T} = \text{const} \text{ или } V = V_0(1 + \alpha t) \quad (15.10)$$

где V_0 - объем при температуре $t = 0^\circ\text{C}$, α - температурный коэффициент расширения газа $\alpha = \frac{1}{273,15}$.

Графически изобарный процесс в различных координатах изображен на рисунке 15.3, а в координатах V и T прямая называется *изобарой*.

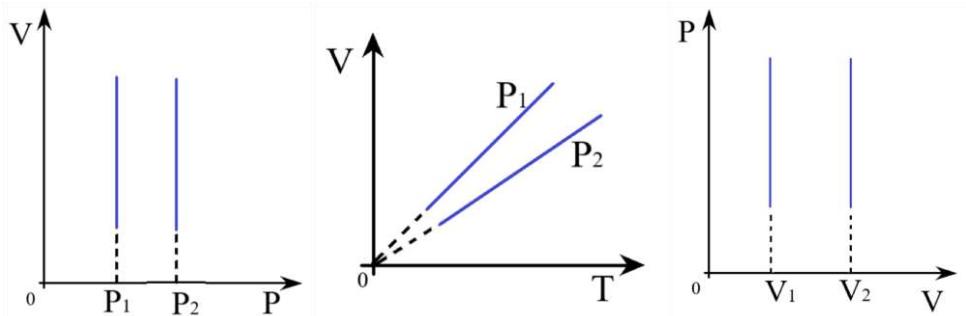


Рис.15.3 Изобарный процесс в идеальном газе в различных координатах.

При низких температурах зависимости $V(t)$ и $P(t)$ установить невозможно, так как все газы при низких температурах становятся жидкостями, но,

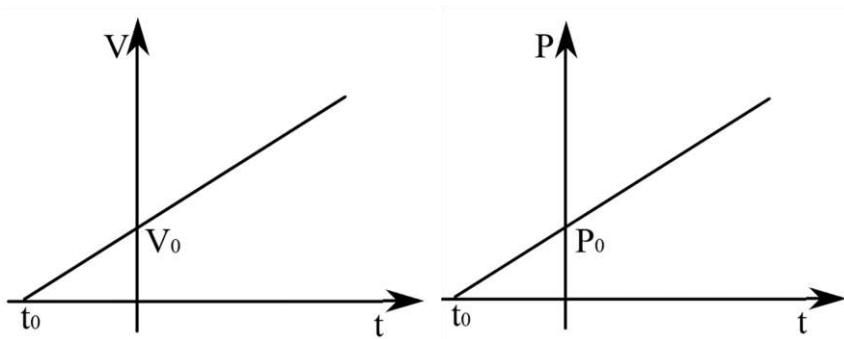


Рис. 15.4 Изобарный и изохорные процессы в идеальном газе

если провести продолжение прямых, полученных при высокой температуре, то прямые пересекут линию нулевого объема или нулевого давления (ось температур)

при температуре $t_0 = -273^\circ\text{C}$, причем одинаковой для всех газов (рис.15.4). Поскольку объем не может быть отрицательным, это привело к предположению, что температура -273°C является минимальной. Из условия $1 + \alpha t_0 = 0$

можно получить коэффициент $\alpha = -\frac{1}{t_0} \approx \frac{1}{273} \frac{1}{^\circ\text{C}}$

Естественно было сдвинуть шкалу температур (рис.15.4) и ввести новую температуру $T_K = t^\circ\text{C} + \frac{1}{\alpha} = t^\circ\text{C} + 273$, которая получила название абсолютной температуры, измеряемой в кельвинах. Минимально возможная абсолютная температура – абсолютный ноль $0 K = -273,15^\circ\text{C}$.

Если рассматривать смесь газов, находящихся в объёме V при температуре T , то они имеют молярные массы и массы газов, заполняющие объём (m_1, M_1, m_2, M_2). Мы вводим понятие – парциальное давление. Давление, которое оказывал бы данный газ, если бы он один занимал весь объём. Тогда,

$$P_1 = \frac{m_1 RT}{M_1 V}; P_2 = \frac{m_2 RT}{M_2 V} \quad (15.11)$$

Согласно закону Дальтона: полное давление газа равно сумме парциальных давлений всех газов, входящих в смесь

$$P = P_1 + P_2 + \dots + P_n \quad (15.12)$$

Объединив (13.16) (13.17) можем сформулировать уравнение Менделеева – Клапейрона для смеси газов:

$$PV = \left(\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2} + \dots + \frac{m_n}{M_n} \right) RT \quad (15.13)$$

Как уже ранее отмечалось, уравнение (13.8) получено Клапейроном в 1834 г. и обобщено Менделеевым в 1874 г. В том же году Д. И. Менделеев указал, что благодаря закону Авогадро, уравнение Клапейрона приобретает наибольшую общность, когда оно определяется не для массы, а для количества вещества. Итальянским физиком Амедео Авогадро (A. Avogadro, 1776–1856) в 1811 году был установлен закон, по которому одинаковые количества различных газов при одинаковых условиях (давлении и температуре) занимают одинаковые объемы.

По закону Авогадро в одном моле газа содержится N_A молекул. Если m_0 масса одной молекулы, то $m = m_0 N$ и $M = m_0 N_A$, где N – число молекул, содержащихся в объеме V . Пусть $n = \frac{N}{V}$ концентрация молекул. Тогда уравнение (13.8) можно записать в виде

$$P = nkT \quad (15.14)$$

$$\text{где } k = \frac{R}{N_A} = 1,380649 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}.$$

Итак, среди всех процессов, в которых могут участвовать газовые системы постоянной массы, выделяют *изопроцессы* – это квазистатические процессы, происходящие в газовых системах постоянного количества вещества (замкнутых системах), в которых, наряду с количеством вещества, еще один из термодинамических параметров остается постоянным.

Литература

1. Иванов, В. К. Физика. Механика, молекулярная физика и термодинамика: учебное пособие для реализации основных профессиональных образовательных программ высшего образования по направлению подготовки бакалавров 16.03.01 "Техническая физика" / В. К. Иванов, А. Н. Ипатов; СанктПетербургский политехнический университет Петра Великого, [Институт физики, нанотехнологий и телекоммуникаций] Санкт-Петербург: ПОЛИТЕХ-ПРЕСС, 2020.162 с.
2. Савельев И.В. Курс физики: учебное пособие для вузов по техническим и технологическим направлениям и специальностям: [в 3 т.]. Т. 1: Механика; Молекулярная физика Изд. 5-е, стер. 2016. 350 с.
3. Сивухин, Д. В. Общий курс физики: учебное пособие для физических специальностей вузов: [в 5 томах] Т. 2: Термодинамика и молекулярная физика/ Д.В. Сивухин. Изд. 6-е, стер. Москва: ФИЗМАТЛИТ. 2014. 543 с.
4. Трофимова Т.И. Курс физики: учебное пособие для вузов. – М.: Высшая школа, 1999. – 542 с.

Разработал доцент кафедры физики Фараджева М.П.