

Лекция 22 Статистический и термодинамический методы описания тепловых явлений. Основное термодинамические величины.

Законы идеальных газов. Абсолютная температура, как мера средней кинетической энергии поступ. движ. молекул.

§1. Статистический и термодинамический методы

Важную роль в жизни человека, в окружающей природе и в технике играют тепловые явления. От изучения механики мы переходим к изучению тепловых свойств различных веществ: газов, жидкостей, твердых тел и т.д. В каждом случае мы будем иметь дело с макроскопическими системами, или кратко - макросистемами, содержащими громадное число частиц ( $n \sim 10^{23}$  см<sup>-3</sup>). Частицы в таких системах совершают хаотические тепловые движения.

Макроскопические количества вещества измеряют в молях.

Определение Моль равен количеству вещества системы, содержащей столько же частиц, сколько содержится атомов в 0,012 кг углерода <sup>12</sup>C.

Ядро атома углерода содержит двенадцать нуклонов (десять протонов и нейтронов в ядре). В 12 г <sup>12</sup>C содержится один моль <sup>12</sup>C.

Ясно, что моль вещества содержит такое число атомов (атомарное вещество) или число молекул (молекулярное вещество), содержащееся в числе граммов данного вещества, численно равному атомному весу (молекулярному весу) вещества. Число атомов называется числом Авогадро:

$$\frac{\text{число атомов (молекул) в одном моле}}{\text{число атомов (молекул) в одном моле}} \Rightarrow N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{моль}}$$

Число молей вещества  $\nu$  легко подсчитывается по N-числу атомов (молекул) и  $N_A$ :

$$\frac{M}{\mu} = \nu = \frac{N}{N_A}, \quad [\nu] = \text{моль}$$

 $\mu$  - масса одного моля - молярная масса

Задача Определите по числу Авогадро  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{моль}}$  массу протона.

Ответ 1 моль <sup>1</sup>H имеет массу 1 г в нем содержится  $N_A$  атомов <sup>1</sup>H,  $m(^1\text{H}) \approx m_p$

$$m_p = \frac{1 \text{ г/моль}}{N_A} = \frac{1 \text{ г/моль}}{6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{моль}}} \approx 0,1661 \cdot 10^{-26} \text{ кг} \approx 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$$

$\mu$  - молярная масса - масса одного моля, измеренно, в граммах, равна молекулярному весу

Существуют два подхода к описанию тепловых явлений:

Статистический метод Исходя из представлений об атомно-молекулярном строении вещества и из законов микрофизики, объясняют тепловые свойства вещества. При этом исп. довольно сложная матем. аппарат

Термодинамический метод Отвлекается от конкретного строения вещества. Тепловые свойства макросистем описывают с помощью небольшого числа параметров макроскопич. величин

В нескольких первых лекциях по термодинамике мы займёмся скачком термодинамическим методом. Введём некоторые термины.



- Термодинамическая система - это некоторое макроскопическое количество вещества с указанной границей
- Внешняя (или окружающая) среда - материя в пространстве вне термод. сист.

• Термодинамические системы бывают

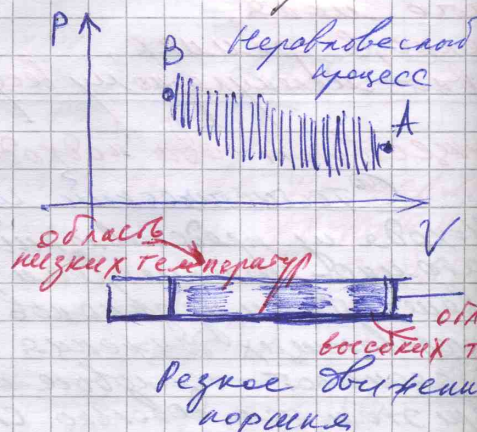
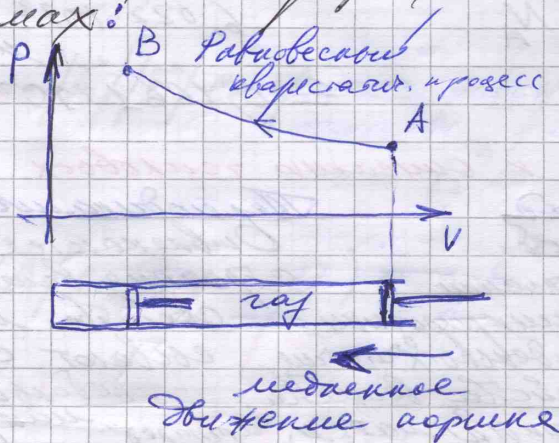
- Управляемое - совершенно не взаимодей. с окр. средой, не обмениваясь с внешней средой
- Замкнутое - не обмениваются веществом с внешней средой
- Открытое - возможен обмен веществом с окр. средой.

• Мы будем рассматривать термодинамические равновесные системы, находящиеся в состоянии термодинамического равновесия, характеризуемого определенными значениями температуры, давления и др. всех частей системы.

• Составные макросистемы с течением времени могут изменяться. Важную роль при описании тепловых явлений играют кварсиативные процессы.

Кварсиативный процесс - это процесс, происходящий с термодинамической системой так, что система последовательно проходит термодинамически равновесные состояния, то есть в системе в каждый момент времени успевает установиться термодинамическое равновесие. Кварсиативный процесс протекает достаточно медленно.

• Мы будем изучать, в основном, термодинамику равновесных процессов, существует, конечно, более общая и более сложная наука - термодинамика неравновесных процессов, быстро протекающих во времени, так что в системе в любой окрестности каждого момента времени не успевает установиться термодинамическое равновесие! Кварсиативные равновесные процессы можно упорядочить на соответствующих диаграммах:

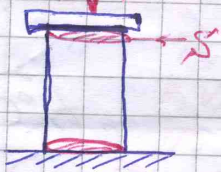


Отметим также, что возможны различные типы контактов термодинамич. системы с внешней средой: механическое взаимодействие, тепловое взаимодействие, материальное взаимодействие.

## §2. Термодинамические величины.

Термодинамические величины — это физические величины, имеющие определённые значения для каждого термодинамически равновесного состояния макроскопической термодинамической системы. Для описания состояний макросистем используются следующие термодинамические величины.

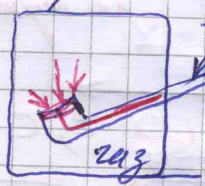
• Давление  $P$  — внутренний термодинамич. параметр



$$P = \frac{|F|}{S}$$

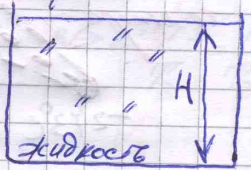
$$[P] = \frac{1\text{Н}}{1\text{м}^2} = 1\text{Па}$$

Давление измеряется в СИ — в Паскалях.



$$P = \frac{|F|}{\Delta S}$$

По ширине мембраны — сред. давление



$$P = \frac{Mg}{S} = \frac{\rho H S g}{S} = \rho g H$$

— гидростат. давление

Внесистемная (вне СИ) единица давления:

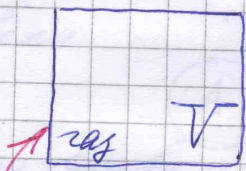
$$1\text{мм рт.ст.} \approx 1\text{торр}; 760\text{мм рт.ст.} = \rho_{\text{рт.}} g H = 13,6 \cdot 10^3 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \cdot 9,8 \frac{\text{м}}{\text{с}^2} \cdot 0,76\text{м} \approx 10^5 \text{Па}$$

Задача Определите высоту столба воды, который создаёт такое же гидростатическое давление, как и 760 мм рт.ст.

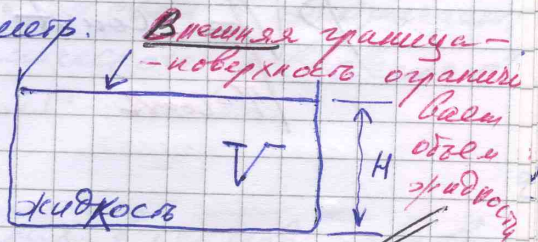
Ответ:  $\rho_{\text{в.}} g H_{\text{в.}} = \rho_{\text{рт.}} g \cdot 0,76\text{м} \rightarrow H_{\text{в.}} = \frac{13,6 \cdot 0,76}{1} \text{мм} = 10\text{м}$

Столб воды высотой 10 м оказывает такое же давление, как 760 мм рт.ст. столба.

• Объем  $V$  — внешний термод. параметр.



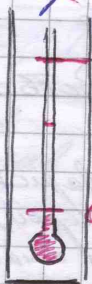
— газ нацело  $[V] = 1\text{м}^3$  — полностью заполняет предоставленный ему объём



границы — стенки сосуда ограничивают объём газа

$\rightarrow V$  — внешний термод. параметр

• Температура — характеризует степень накалённости макросистемы.



(В состоянии термод. равновесия  $T$  одинакова во всех частях системы)

$$\frac{t_{\text{кип}} - t_{\text{заморз}}}{100} = 1^\circ\text{C}$$

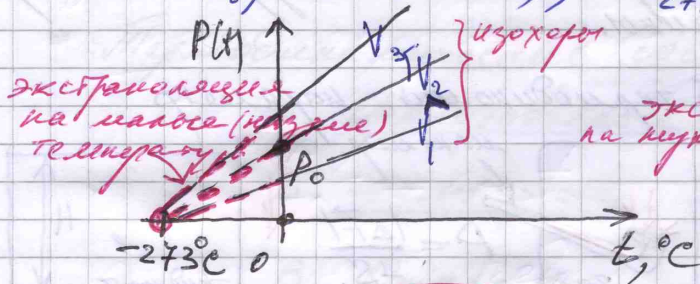
Температура характеризует состояние / термодинамич. равновесия.

Одним из важнейших открытий при изучении тепловых явлений было установление шкалы абсолютной температуры Английским ученым Кельвином (1824-1907).  
 К понятию абсолютной температуры можно прийти посредством частных газовых законов:

Шарль (1746-1823)

процесс  $V = \text{const}$   
 - изохорический

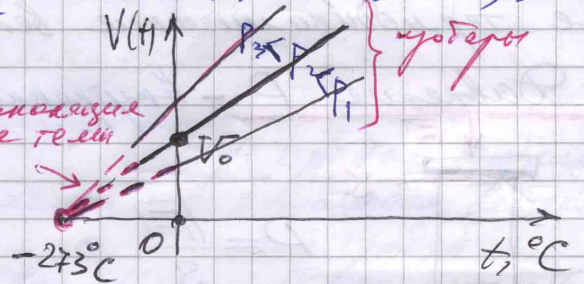
$$P(t) = P_0(1 + \alpha t), \quad \alpha = \frac{1}{273^\circ\text{C}}$$



Гей-Люссака (1778-1850)

процесс  $P = \text{const}$   
 - изобарический

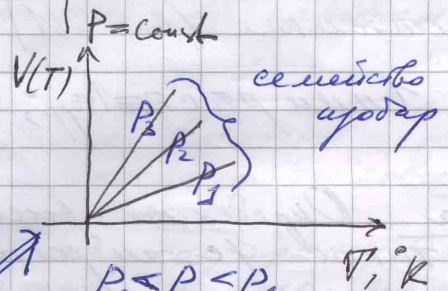
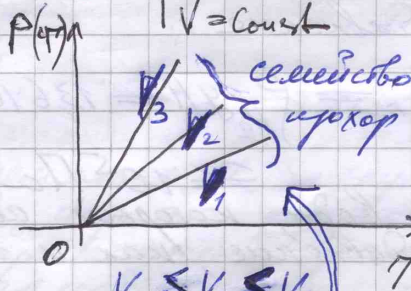
$$V(t) = V_0(1 + \alpha t), \quad \alpha = \frac{1}{273^\circ\text{C}}$$



$$\Rightarrow P(t) = P_0 \frac{273 + t}{273} \quad \Leftrightarrow \quad t = T - 273^\circ\text{C} \quad \Leftrightarrow \quad V(t) = V_0 \frac{273 + t}{273}$$

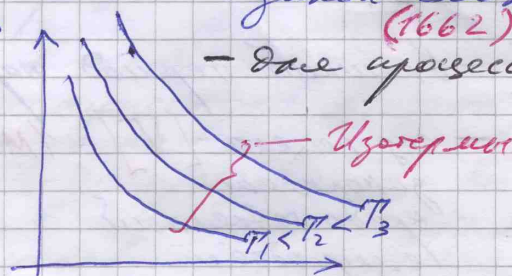
$$\Rightarrow \frac{P(T)}{T} = \text{const}$$

$$\Rightarrow \frac{V(T)}{T} = \text{const}$$



Графики изохорических и изобарических процессов в координатах (P, T).  
 Гейблем (1624-1691) и Мариоттом (1620-1684) был установлен еще один частный газовый закон - закон Бойля-Мариотта (1662) (1676) - для процесса с  $T = \text{const}$

$$PV = \text{const} \quad T = \text{const}$$



Как было показано, частные газовые законы Гейбля-Мариотта, Шарля и Гей-Люссака описывали квантитативное равновесие процессов с идеальными газами - газами из группы инертных, не взаимодействующих частиц, поэтому эти законы называют законами идеальных газов.

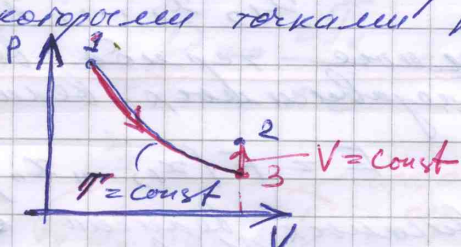
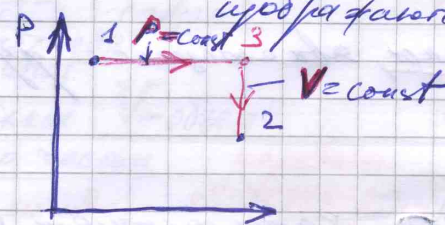
Из любых двух частных газовых законов а. Делье установил так называемый объединенный газовый закон:

$$\boxed{\frac{PV}{T} = \text{const}}$$

Для любых квантитативных равновесных процессов с идеальными газами отношение  $PV/T$  остается постоянным.

Покажем, как это делается.

Пусть  $(P_1, V_1, T_1)$  и  $(P_2, V_2, T_2)$  — параметры состояния газа: исходного и конечного, эти состояния являются произвольными и соединяются некоторыми точками на  $(P, V)$ -диаграмме



Переход из сост. (1) в сост. (2) с помощью двух процессов,  $P = \text{const}$  и  $V = \text{const}$  через промежуточное состояние (3)

Переход из сост. (1) в сост. (2) с помощью двух процессов,  $T = \text{const}$  и  $V = \text{const}$  через промежуточное сост. (3)

$$1 \rightarrow 3: \frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_3 V_3}{T_3}; \quad 3 \rightarrow 2: \frac{P_3 V_3}{T_3} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

$$\Rightarrow \frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_3 V_3}{T_3} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

$$\Rightarrow \frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}, \text{ т.е. } \frac{PV}{T} = \text{const}$$

$$1 \rightarrow 3: \frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_3 V_3}{T_3}; \quad 3 \rightarrow 2: \frac{P_3 V_3}{T_3} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

$$\Rightarrow \frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_3 V_3}{T_3} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

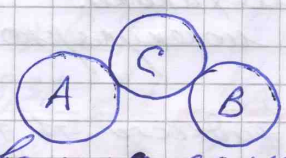
$$\Rightarrow \frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}, \text{ т.е. } \frac{PV}{T} = \text{const}$$

Рассмотренный пример демонстрирует суть термодинамического метода или подхода к описанию тепловых явлений.

### §3 Ещё о термодинамике и законах термодинамики.

Основы термодинамики, как науки, можно излагать, используя некоторый набор определений, а также некоторое число аксиом или начал термодинамики. Разумеется, вводимые определения и формулируемые начала имеют твердое экспериментальное основание, физическую мотивировку и т.д. Например, в ряде учебников формулируется первое, второе и третье начала термодинамики. О первом и втором началах мы будем говорить в последующих лекциях. Здесь же сформулируем первое начало.

Нулевое начало термодинамики Пусть символ  $\sim$  означает: "находится в состоянии термодинамического равновесия с".  
"Если  $A \sim C$  и  $B \sim C$



$$\Rightarrow A \sim B$$

Просто словами: если макросист. A и B нах. в термод. равновесии с C, то A и B также находятся в термод. равновесии друг с другом.

Термодинамические величины подразделяются на

Интенсивные:

Экстенсивные:

$$P, T, \dots$$

$$V, E, M$$

значения  $P$ -давл.,  $T$ -температура не зав. от  $V$ -объема

значения объема  $V$ , энергии  $E$ , массы  $M$  изменяются пропорционально объему

$$V \rightarrow \alpha V \Rightarrow P = \text{const}, T = \text{const}$$

$$V \rightarrow \alpha V, \Rightarrow E \rightarrow \alpha E, M \rightarrow \alpha M$$

Еще выделяют независимые термодинамич. величины:

$$x_1, x_2, \dots, x_n$$

и зависимые термод. величины, являющиеся функцией  
этих независимых величин

$$F = F(x_1, \dots, x_n)$$

Набор независимых величин обычно характеризует состояние системы. Уравнение задающее зависимость  $F$ , зав. величин, от независимых величин  $x_1, x_2, \dots, x_n$ , называется уравнением состояния для рассматриваемой макросистемы.

Так, в свое время получил обобщ. газовый закон;

$$\frac{pV}{T} = \text{const}$$

Менделеев-Клапейрон

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

Газовая постоянная

Менделеев (1834-1907) и Клапейрон (1799-1854) установили, описываясь этим объединенным газовым законом, уравнение состояния ид. газов:

У-е Менделеева-Клапейрона  
 $N_A = 6.02 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{моль}}$

$$\frac{pV}{T} = \nu R, \quad pV = \nu RT$$
$$\nu = \frac{N}{N_A}, \quad \nu = \frac{M}{\mu}$$

У-е состояния ид. газов  
 $\mu$  - молярная масса.

$\nu$  - число молей,  $R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$  - газовая постоянная

#### § 4. Вывод уравнения состояния ид. газов из основных положений молекулярно-кинетической теории.

Абсолютная температура, как мера средней кинетической энергии поступат. движения молекул газа.

Покажем, как уравнение состояния идеального газа может быть получено из основных положений молекулярно-кинетической теории с применением законов механики.

Исходя из основных положений молекулярно-кинетической теории вещества:

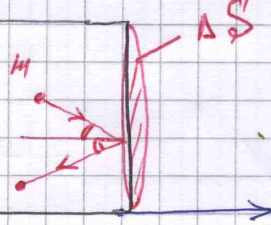
- Все материальные тела (газы, жидкости, тв. тела) состоят из атомов (или молекул)

- Атомы (молекулы) находятся в состоянии непрерывного хаотического движения и взаимодействуют друг с другом

Считаем, что движение атомов (молекул) описывается законами классической механики.

Примем модель идеального газа: газ состоит из точек (материальных точек) взаимодействующих друг с другом и со стенкой сосуда (или мембраной), ударяясь о нее, передают импульсы на нее. Это давление может быть рассчитано с помощью законов классической механики в рамках модели идеального классического газа. Удар о стенку (мембрану) считаем абсолютно упругим

$n = \frac{N}{V}$  - концентрация частиц  
 $N$  - полное число частиц  
 $V$  - объем  
 Соед. стенок



Давление на правую стенку:

$$P = \frac{\Delta F_x}{\Delta S} = \frac{\Delta p_x}{\Delta t \cdot \Delta S} =$$

передача импульса при ударе одной частицы:  $2mv_x$   
 число ударов правой стенке за время  $\Delta t$ :  $n v_x \Delta S \Delta t$   
 половина частиц летит направо:  $\frac{1}{2}$   
 $\langle f(v_x) \rangle = \frac{\sum f(v_x)}{N}$  - некоторое усреднение по скоростям - например, вычисление среднего значения

$$\Rightarrow P = \frac{\Delta F_x}{\Delta S} = n \langle m v_x^2 \rangle = \frac{2n}{3} \left\langle \frac{m \vec{v}^2}{2} \right\rangle$$

В последней формуле, в силу равноправия направлений движения частиц по осям  $x, y, z$ :

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle \Rightarrow \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle \vec{v}^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \rangle$$

Получим таким образом, основное уравнение молекулярно-кинетической теории в применении к модели ид. газа:

$$P = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \left\langle \frac{m \vec{v}^2}{2} \right\rangle$$

- основное ур-е молекулярно-кинет. теории (для ид. газа).

Сравним полученное уравнение с уравнением состояния идеального газа, уравнением Менделеева - Клапейрона, установленным в рамках термодинамического подхода.

Термодинамический метод

Модель ид. газа

Статистический метод

$$PV = \nu RT = \frac{N}{N_A} RT \iff PV = \frac{2}{3} N \left\langle \frac{m \vec{v}^2}{2} \right\rangle$$

$$k_B = R/N_A = \frac{8,31 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} \Rightarrow k_B = 1,23 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$$

$$\left\langle \frac{m \vec{v}^2}{2} \right\rangle = \frac{3}{2} \frac{RT}{N_A} = \frac{3}{2} k_B T$$

- постоянная Больцмана.

→ Абсолютная температура является мерой средней кинетической энергии поступат. движения частиц газа.

Совместное применение термодинамического и статистического подходов позволило установить фундаментальный физический смысл абсолютной температуры, как меры средней кинетической энергии поступ. движения частиц газа. Отсюда может быть вычислена внутренняя энергия идеального газа, состоящего из атомов (точечных атомов с тремя степенями свободы):

$$\Rightarrow E_{\text{ид. газа}} = N \left\langle \frac{m \vec{v}^2}{2} \right\rangle = \sum_m \frac{m \vec{v}^2}{2} = N \frac{3}{2} k_B T = \frac{3}{2} \nu R T.$$