

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
КАФЕДРА ФІЗИКИ

## ЛЕКЦІЇ

ПО КУРСУ ЗАГАЛЬНОЇ ФІЗИКИ

Розділ II Молекулярна фізика та термодинаміка

доц. каф фізики ЗНТУ

ПРАВДА М.І.

ЗАПОРІЖЖЯ

2017

## Лекція 11

### Питання:

11.1 Основні положення молекулярно-кінетичної теорії.

11.2 Ідеальний газ. Тиск газу.

11.3 Поняття про температуру.

Основне рівняння молекулярно-кінетичної теорії.

11.4 Температурні шкали.

### 11.1 Основні положення молекулярно-кінетичної теорії.

Молекулярна фізика – це розділ фізики де вивчаються властивості тіл на підставі дослідження їх мікроскопічної (молекулярної) будови. Термін “молекула” походить від moles (лат.) – маса.

Молекула – найменша частинка речовини, яка є носієм всіх його хімічних властивостей.

Самі молекули складаються з більш простих частинок – атомів.

Атом – найменша частинка хімічного елемента, яка є носієм всіх його хімічних властивостей.

Сучасній науці відомі 113 видів атомів – хімічних елементів. 88 з цього числа зустрічаються в природі, решта одержана штучно.

Розміри молекул і атомів надзвичайно малі. Якщо їх уявити собі у вигляді маленьких кульок, то їх радіус буде мати порядок  $1\text{ \AA}$ . (ангстрем -  $1\text{ \AA} = 10^{-10}\text{ м}$ ).

Кількість молекул, навіть в дуже малих об'ємах речовини надзвичайно велика. Наприклад, в 1г води міститься приблизно  $3.3 \cdot 10^{22}$  молекул.

### Основні положення молекулярно-кінетичної теорії.

1. Всі речовини складаються з атомів і молекул.
2. Атоми і молекули знаходяться в стані постійного хаотичного руху.
3. Атоми і молекули взаємодіють між собою силами притягування та відштовхування.

### 11.2 Ідеальний газ. Тиск газу.

Ідеальним називається такий газ, молекули якого являють собою матеріальні точки, які не взаємодіють між собою (середня кінетична енергія частинок багато більше енергії їх взаємодії).

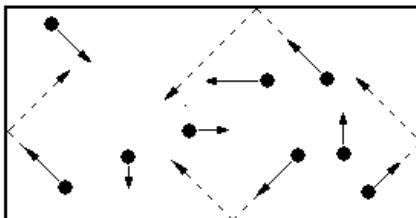


Рисунок 8.1

Знаходячись у замкненій посудині, молекули рухаючись вдаряють по її стінках. Оскільки кількість молекул надзвичайно велика, то і кількість таких ударів в одиницю часу також дуже велика. Згідно другого закону Ньютона при кожному елементарному акті взаємодії молекули газу з молекулами стінок посудини зміна імпульсу молекули пов'язана з певною силою, що діє на стінку:

$$F \cdot \Delta t = \Delta p \quad (11.1)$$

Незважаючи на те, що сили взаємодії кожної окремої молекули з молекулами стінок невідомі, але закони класичної механіки дозволяють знайти середню силу від сукупної дії всіх молекул газу, тобто дозволяють знайти тиск газу. За визначенням тиск дорівнює:

$$P = \frac{F}{S} \quad (11.2),$$

де  $F$  – сила від сукупної дії молекул газу на площу  $S$ . В системі одиниць СІ тиск вимірюється в Паскалях. Паскаль визначається:  $1Pa = \frac{1H}{1m^2}$ .

Нехай ідеальний газ знаходиться в посудині, що має форму паралелепіпеда об'ємом  $V$  – Рис.11.2. Розрахуємо тиск газу на стінку посудини ABCD площею  $S$ .

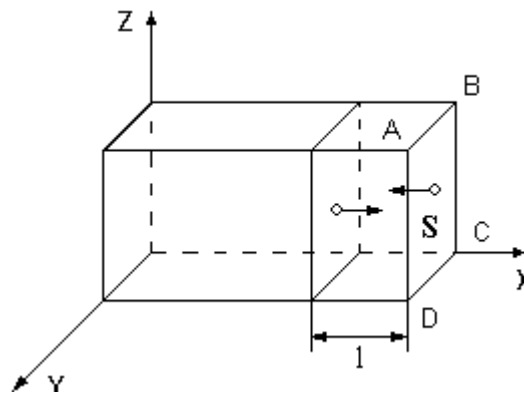


Рисунок 11.2

Нехай  $\Delta p$  - зміна імпульсу частини молекул в результаті ударів о стінку посудини ABCD за час  $\Delta t$ . Нехай в об'ємі  $V$  міститься  $N$  молекул. Тоді величина:

$$n = \frac{N}{V} \quad (11.3)$$

Називається концентрацією. Маса всіх молекул в об'ємі  $V$  може бути записана як:

$$m = Nm_0 \quad (11.4),$$

де  $m_0$  - маса однієї молекули. Тоді

$$\begin{aligned} m &= nVm_0, \\ V &= lS = v_x \cdot \Delta t \cdot S, \\ m &= nv_x \cdot \Delta t \cdot Sm_0 \end{aligned} \quad (11.5),$$

де  $v_x$  - проекція вектора швидкості молекули на ось X.

В бік стінки ABCD рухається половина всіх молекул, що містяться в об'ємі  $V$ , їх імпульс дорівнює:

$$p_1 = \frac{1}{2} m v_x = \frac{1}{2} n m_0 v_x^2 \cdot \Delta t \cdot S \quad (11.6).$$

За час  $\Delta t$  стінка отримує імпульс сили, який дорівнює:

$$\begin{aligned} F \cdot \Delta t &= \Delta p, \\ F \cdot \Delta t &= \frac{1}{2} n m_0 v_x^2 \cdot \Delta t \cdot S - \left(-\frac{1}{2} n m_0 v_x^2 \cdot \Delta t \cdot S\right), \\ F &= n m_0 v_x^2 S. \end{aligned}$$

Таким чином, оскільки тиск за визначенням є  $P = \frac{F}{S}$ , то одержуємо:

$$P = n m_0 v_x^2 \quad (11.7).$$

Так як швидкості руху у різних молекул різні, у формулі (11.7) необхідно перейти до її середнього значення, тобто замінити  $v_x^2$  на  $\overline{v_x^2}$ .

$$P = n m_0 \overline{v_x^2} \quad (11.8).$$

Розкладемо вектор швидкості молекули на компоненти по координатних осях. Згідно теореми Піфагора:

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} \quad (11.9).$$

Так як молекулярні рухи абсолютно хаотичні, то

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2} \quad (11.10).$$

З врахуванням (11.10) рівняння (11.8) перетворюється на вигляд:

$$P = \frac{1}{3} n m_0 \overline{v^2} \quad (11.11),$$

або:

$$P = \frac{2}{3} n \frac{m_0 \overline{v^2}}{2} \quad (11.12)$$

У формулі (11.12) величина:

$$\overline{E_k} = \frac{m_0 \overline{v^2}}{2} \quad (11.13)$$

є середня кінетична енергія хаотичного руху однієї молекули газу. Таким чином для тиску маємо:

$$P = \frac{2}{3} n \overline{E_k} \quad (11.14).$$

Тиск газу дорівнює двом третинам середньої кінетичної енергії хаотичного руху молекул, що містяться в одиниці його об'єму.

### 11.3 Поняття про температуру.

Поняття температури вводиться для характеристики різного ступеня нагрятості тїл. Ступїнь нагрятості тїла визначається їнтенсивнїстю хаотичного руху його молекул, тобто їх середньою кїнетичною енергїєю.

За визначенням абсолютна температура вводиться:

$$\frac{2}{3} \cdot \frac{m_0 \overline{v^2}}{2} = kT \quad (11.15),$$

де  $k$  – стала Больцмана, яка дорївнює:  $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ ,  $\frac{\text{Дж}}{\text{К}}$ .

Таким чином абсолютна температура є мїра середньої кїнетичної енергїї хаотичного руху молекул. Фїзичний сенс абсолютного нуля температури полягає в тому, що згїдно формули (11.15) при  $T=0$ ,  $v=0$ . Тобто абсолютний нуль є температура, при якї припиняється тепловий рух молекул.

З урахуванням (11.15) рївняння (8.12) приймає вигляд:

$$P = nkT \quad (11.16).$$

Рївняння (11.16) називається основним рївнянням молекулярно-кїнетичної теорїї.

На практицї для визначення температури застосовувались і застосовуються рїзні температурнї шкали. Коли говорять, що тїло, наприклад газ, має певну температуру, наприклад  $24^\circ\text{C}$ , то при цьому певному ступеню нагрятості тїла ставиться у вїдповїднїсть число і це число, взагалї кажучи, може бути довїльним.

### 11.4 Температурнї шкали.

Найбїльш поширенї температурнї шкали приведенo на рисунку 8.3.

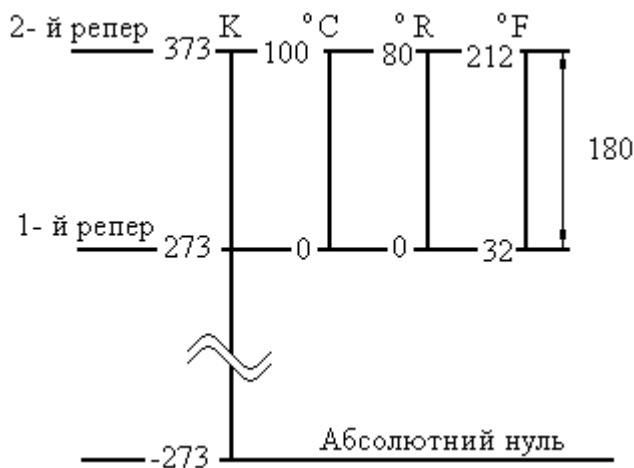


Рисунок 11.3

Для введення температурної шкали необхідно вибрати як мінімум двї репернї точки – тобто двї вїдомї та легко вїдтворюванї ступенї нагрятості тїла. У якості таких реперів найчастїше вибирають температуру плавлення льоду (точнїше потрїйну точку води) та температуру кипїння води при нормальному тиску. Цей

температурний інтервал розбивається певну кількість однакових поділок – градусів. Так у шкали Цельсія ( $^{\circ}\text{C}$ ) таких поділок 100; на шкалі Реомюра ( $^{\circ}\text{R}$ ) - 80; на шкалі Фаренгейта ( $^{\circ}\text{F}$ ) – 180.

Абсолютну температурну шкалу Кельвіна приведено у відповідність зі шкалою Цельсія, так що градуси цих шкал однакові:  $1\text{K}=1^{\circ}\text{C}$ .

## Лекція 12

### Питання:

12.1 Рівняння стану ідеального газу – рівняння Клапейрона.

12.2 Ізопроееси.

12.3 Закон Авогадро.

12.4 Закон Дальтона.

12.5 Середня квадратична швидкість руху молекул газу.

### 12.1 Рівняння стану ідеального газу.

Основне рівняння молекулярно-кінетичної теорії дозволяє знайти співвідношення, яке пов'язує між собою величини, що визначають стан газу. Ці величини є тиск, об'єм, температура -  $P, V, T$ .

1 моль речовини називається така її кількість, яка містить однакову кількість молекул (атомів) – число Авогадро. Таким чином за визначенням 1 моль будь якої речовини містить однакову кількість молекул. Число Авогадро дорівнює:

$$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

Нехай в об'ємі  $V$  міститься  $N$  молекул газу. Тоді концентрація:

$$n = \frac{N}{V}, \quad (12.1)$$

а основне рівняння перетворюється на вигляд:

$$P = nkT = \frac{N}{V} kT \quad (12.2)$$

$$PV = NkT \cdot \frac{N_A}{N_A} = \frac{N}{N_A} k N_A T \quad (12.3)$$

В рівнянні (12.3) величина  $\nu = \frac{N}{N_A}$  є кількість молей, яка може бути також

визначена:  $\nu = \frac{m}{\mu}$ , де  $\mu$  – молярна маса. Добуток сталих  $k$  і  $N_A$  є також константа:

$$R = N_A \cdot k = 6.022 \cdot 10^{23} \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} = 8.31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Таким чином рівняння (12.3) перетворюється на вигляд:

$$PV = \frac{m}{\mu} RT \quad (12.4)$$

Рівняння (12.4) називається рівнянням стану ідеального газу, або рівнянням Клапейрона.

### 12.2 Ізопроееси.

Величини  $P, V, T$  називаються параметрами газу. Перехід газу зі стану з параметрами  $P_1, V_1, T_1$  до стану з параметрами  $P_2, V_2, T_2$  називається процесом. Процес, який відбувається при умові, що один з параметрів лишається сталим, називається ізопроеесом.

1. При  $T = const$  процес називається ізотермічним і описується законом Бойля-Моріотта:

$$PV = const \quad (12.5)$$

2. При  $P = const$  процес називається ізобаричним і описується законом Гей-Люссака:

$$V/T = const \quad (12.6)$$

3. При  $V = const$  процес називається ізохоричним і описується законом Шарля:

$$P/T = const \quad (12.7)$$

Всі ізопроцеси узагальнюються рівнянням Клапейрона і є його частковими випадками.

### 12.3 Закон Авогадро.

Нехай два різних гази мають однакові параметри  $P, V, T$ . Тоді з рівняння стану маємо:

$$\begin{aligned} PV &= N_1 kT \\ PV &= N_2 kT \end{aligned} \quad (12.8)$$

де  $N_1$  і  $N_2$  – загальні кількості молекул газів. З (12.8) маємо  $N_1 = N_2$ . Таким чином, при однакових  $P$  і  $T$  в рівних об'ємах міститься однакова кількість молекул. Це твердження називається законом Авогадро.

### 12.4 Закон Дальтона.

Нехай в замкненій посудині об'ємом  $V$  знаходиться суміш газів. Для такої суміші рівняння стану приймає вигляд:

$$PV = (N_1 + N_2 + N_3 + \dots)kT \quad (12.9)$$

де  $N_1, N_2, N_3, \dots$  кількість молекул кожного з газів. Або

$$P = \frac{N_1}{V} kT + \frac{N_2}{V} kT + \frac{N_3}{V} kT + \dots \quad (12.10)$$

Але  $P_1 = \frac{N_1}{V} kT$ ,  $P_2 = \frac{N_2}{V} kT$ ,  $P_3 = \frac{N_3}{V} kT \dots$  – парціальні тиски, які створює 1-й, 2-й і т.д. гази. Таким чином маємо:

$$P_0 = P_1 + P_2 + P_3 + \dots \quad (12.11)$$

Тиск газової суміші є сума парціальних тисків кожного з газів, які містяться в суміші.

### 12.5 Середня квадратична швидкість руху молекул газу.

За визначенням абсолютної температури:

$$\frac{m_0 \overline{v^2}}{2} = \frac{3}{2} kT \quad (12.12)$$

звідки

$$v_{\text{кв}} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}} \quad (12.13)$$

Ця швидкість називається середньою квадратичною швидкістю. Або:



$$\overline{v_{\text{кв}}} = \sqrt{\frac{3kTN_A}{m_0N_A}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} . \quad (12.14)$$

Згідно формули (9.14) наприклад для азоту –  $N_2$  при  $T = 300K$  маємо:

$$\overline{v_{\text{кв}}} \approx \sqrt{\frac{3 \cdot 8.31 \cdot 300}{28 \cdot 10^{-3}}} \approx 500 \text{ м/с} .$$

## Лекція 13

### Явища переносу.

#### Питання:

13.1 Дифузія.

13.2 Внутрішнє тертя (в'язкість).

13.3 Теплопровідність.

#### 13.1 Дифузія.

Дифузія – взаємне проникнення речовин, що дотикаються, яке відбувається в наслідок теплового руху частинок речовини.

Дифузія відбувається в напрямку зменшення концентрації і описується законом Фіка:

Дифузійний потік пропорційний градієнту концентрації (градієнту густини).

Нехай деяка речовина нерівномірно розподілена по об'єму, так, що вздовж осі  $X$  її концентрація рівномірно зменшується. В цьому випадку дифузійний потік цієї речовини також буде направлений вздовж осі  $X$ .

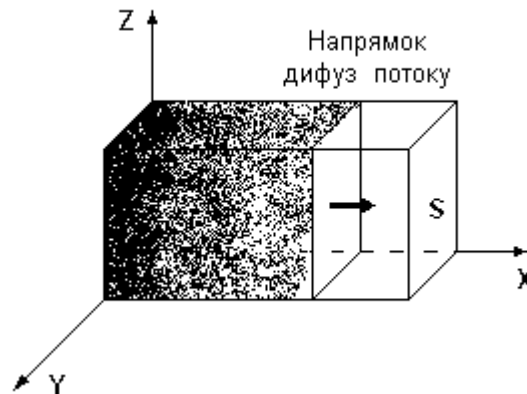


Рисунок 13.1

Нехай концентрація є функцією  $X$  -  $n = f(x)$ , притому на відстані  $dx$  концентрація зменшується на  $dn$ . Тоді кількість молекул  $N$ , що проходить через перпендикулярну до потоку площину  $S$  за час  $\Delta t$  в результаті дифузії дорівнюватиме:

$$N = -D \frac{dn}{dx} S \cdot \Delta t \quad (13.1)$$

Помножимо обидві частини рівняння (13.1) на масу однієї молекули  $m_0$ .  
Одержуємо:

$$m = -D \cdot \frac{d\rho}{dx} \cdot S \cdot \Delta t \quad (13.2)$$

де

$m = N \cdot m_0$  - маса речовини, що проходить через площу  $S$  за час  $\Delta t$ ;

$\rho = n \cdot m_0$  - густина речовини;

$D$  – коефіцієнт дифузії,

$$D = \frac{1}{3} \cdot \bar{v} \cdot \bar{\lambda} \quad (13.3)$$

$\bar{v}$  - середня швидкість руху молекул;

$\bar{\lambda}$  - середня довжина вільного пробігу молекули.

#### Додаток

(Кочин Н.Е. “Векторное исчисление и начала тензорного исчисления”. -М.-Л.- 1937г.-с.110).

Градиентом некоторой скалярной величины  $\phi$  называется вектор, имеющий направление быстрого увеличения  $\phi$  и по величине равный производной по этому направлению.

$$\text{grad} \phi = \frac{\partial \phi}{\partial x} \cdot \vec{i} + \frac{\partial \phi}{\partial y} \cdot \vec{j} + \frac{\partial \phi}{\partial z} \cdot \vec{k} \quad (13.4)$$

Другое обозначение градиента:  $\nabla$  (набла) – оператор Гамильтона. Векторы  $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$  - единичные векторы, направленные по осям координат.

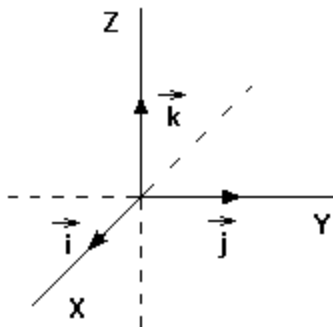


Рисунок 13.2

### 13.2 Внутрішнє тертя (в'язкість).

Внутрішнє тертя - властивість рідини та газів створювати опір переміщенню однієї її частини відносно іншої.

Розглянемо, наприклад, повільну течію рідини в трубці. Розглянемо два близько розташованих шари рідини, що знаходяться на відстані  $dx$  один від одного. Нехай на цій відстані швидкість течії рідини змінюється на  $dv$ . Внаслідок хаотичного теплового руху молекули переходять з одного шару в інший і навпаки. В результаті загальний імпульс шарів рідини, що дотикаються, буде змінюватись; а саме: “повільний” шар буде прискорюватись, а “швидкий” шар буде уповільнювати свій рух.

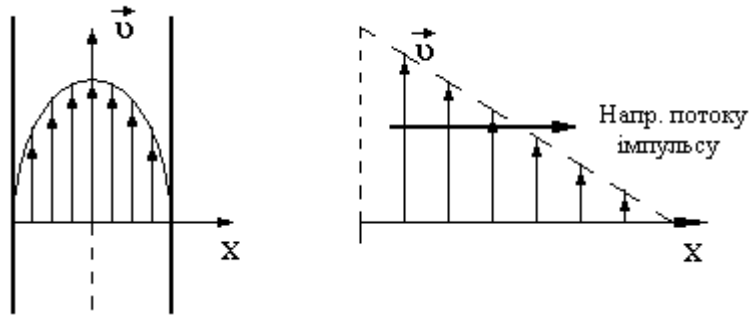


Рисунок 13.3

Згідно другого закону Ньютона маємо:

$$\Delta p = F \cdot \Delta t \quad (13.5)$$

Таким чином на кожний шар буде діяти тангенціальна (дотична) сила:

$$F = -\eta \cdot \frac{dv}{dx} \cdot S \quad (13.6)$$

де  $S$  – площа шару, по якій відбувається зсув;

$\eta$  - коефіцієнт в'язкості, який дорівнює:

$$\eta = \frac{1}{3} \bar{v} \cdot \bar{\lambda} \cdot \rho \quad (13.7)$$

де  $\rho$  - густина рідини.

#### Приклад.

Паралельно один до одного з різними швидкостями  $v_1$  і  $v_2$  рухаються два потяги. Вантажники кидають важкі мішки з одного потягу в інший і навпаки. В результаті “повільний” потяг буде прискорюватись, а “швидкий” потяг буде уповільнювати свій рух.

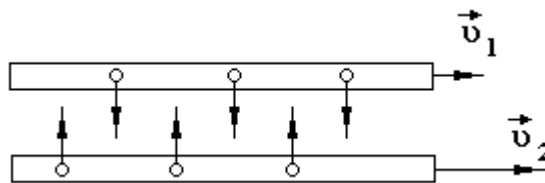


Рисунок 13.4

### 13.3 Теплопровідність.

Теплопровідність – один з видів переносу теплоти від більш нагрітих частин тіла до менш нагрітих, завдяки якому відбувається вирівнювання температури речовини.

При теплопровідності переніс енергії відбувається в результаті безпосередньої її передачі від частинок з більшою енергією до частинок з меншою енергією.

Розглянемо твердий стержень, температури кінців  $T_1$  і  $T_2$  якого різні. Нехай  $T_1 > T_2$ . Тоді через площу поперечного перерізу  $S$  за час  $\Delta t$  пройде кількість теплоти:

$$Q = -k \cdot \frac{dT}{dx} \cdot S \cdot \Delta t \quad (13.8)$$

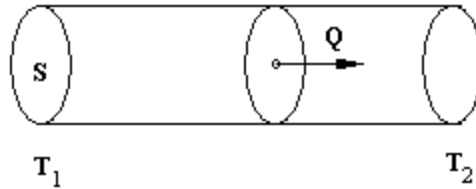


Рисунок 13.5

Визначимо тепловий потік як:

$$q = \frac{Q}{S \cdot \Delta t} \quad (13.9)$$

Тоді

$$q = -k \cdot \frac{dT}{dx} \quad (13.10)$$

Або для довільного напрямку потоку в просторі:

$$q = -k \cdot |\text{grad}T| \quad (13.11)$$

Закон Фіка. Тепловий потік пропорційний градієнту температури. В формулі (13.11)  $k$  - коефіцієнт теплопровідності,

$$k = \frac{1}{3} \bar{v} \cdot \bar{\lambda} \cdot \rho \cdot c_v \quad (13.12)$$

де  $c_v$  - теплоємність при сталому тиску.

Явища переносу:

- дифузія – переніс маси;
- в'язкість – переніс імпульсу;
- теплопровідність – переніс енергії.

## Лекція 14

### Статистичні розподіли.

#### Питання:

- 14.1 Ефективний радіус та ефективний переріз розсіювання молекул.
- 14.2 Середня кількість зіткнень за одиницю часу  
Середня довжина вільного пробігу молекул.
- 14.3 Барометрична формула.
- 14.4 Закон розподілу Больцмана.
- 14.5 Розподіл молекул по швидкостях. Функція розподілу.

#### 14.1 Ефективний радіус та ефективний переріз розсіювання молекул.

Зіткнення молекул в процесі їх хаотичного руху обумовлюють собою явища переносу:

- переніс маси – дифузія;
- переніс імпульсу – внутрішнє тертя;
- переніс енергії – теплопровідність.

Зіткненням називається зміна напрямку руху молекули на помітний кут під впливом іншої молекули. Уявімо молекули у вигляді твердих пружних кульок радіуса  $r$ . Зіткнення між молекулами відбудеться тільки в тому випадку, коли в процесі свого руху вони наблизяться одна до одної на відстань не більше  $2r$ , тобто в певний момент часу вмістяться в певну площину :

$$\sigma = 4\pi \cdot r^2 \quad (14.1)$$

Величина  $r_{\text{ef}} = 2r$  називається ефективним радіусом, а площа  $\sigma$  називається ефективним перерізом розсіювання молекули.

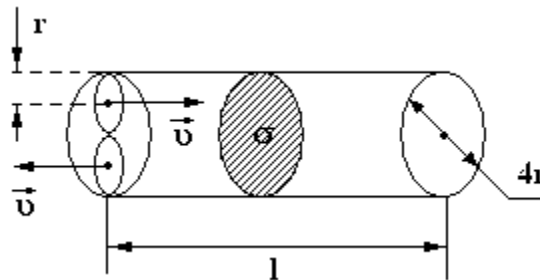


Рисунок 14.1

#### 14.2 Середня кількість зіткнень за одиницю часу.

##### Середня довжина вільного пробігу молекул.

Розрахуємо середню кількість зіткнень за одиницю часу. Перейдемо в систему відліку пов'язану з деякою певною молекулою. Тоді ця кількість буде дорівнювати кількості молекул в циліндрі об'ємом  $V = \sigma \cdot l$ , де  $l = \bar{v}_{\text{від}} \cdot \Delta t$ .  $\bar{v}_{\text{від}}$  - швидкість даної молекули відносно нерухомої решти молекул. Ця швидкість дорівнює:  $\bar{v}_{\text{від}} = \sqrt{2} \cdot \bar{v}$ , де  $\bar{v}$  - середня швидкість руху молекул.

Виразимо кількість молекул в об'ємі  $V$  через концентрацію  $n$ :  $N = n \cdot V$ . Тоді середня кількість зіткнень за одиницю часу дорівнюватиме:

$$Z = \frac{N}{\Delta t} = \frac{n \cdot V}{\Delta t} = \frac{n \cdot \sigma \cdot l}{\Delta t} = n \cdot \sigma \cdot \bar{v}_{\text{сид}} = n \cdot 4\pi \cdot r^2 \cdot \sqrt{2} \cdot \bar{v} \quad (14.2)$$

І остаточно:

$$Z = 4\sqrt{2} \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \bar{v} \cdot n \quad (14.3)$$

За час  $\Delta t$  молекула проходить певний зигзагоподібний шлях  $\bar{v} \cdot \Delta t$ . Зломів на цьому шляху буде стільки, скільки відбулося зіткнень. Таким чином середня довжина вільного пробігу молекули дорівнюватиме:

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v} \cdot \Delta t}{Z \cdot \Delta t} = \frac{\bar{v}}{Z} \quad (14.4).$$

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{4\sqrt{2} \cdot \pi \cdot r^2 \cdot n} \quad (14.5).$$

Оцінімо за допомогою формул (14.3) та (14.5) по порядку величин середню кількість зіткнень за одиницю часу  $Z$  та середню довжину вільного пробігу молекули  $\bar{\lambda}$ . Для повітря (азоту) при нормальних умовах ( $P = 10^5 \text{ Па}$ ,  $T = 273 \text{ К}$ ), прийнявши:

$$r = 1.9 \cdot 10^{-10} \text{ м}, \quad n = 2.7 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}, \quad \bar{v} = 500 \frac{\text{м}}{\text{с}},$$

одержуємо:

$$Z \approx 8.6 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}, \quad \bar{\lambda} \approx 6 \cdot 10^{-8} \text{ м}.$$

### 14.3 Барометрична формула.

Атмосфера – повітряна оболонка Землі, існує в своєму теперішньому вигляді завдяки дії двох протилежних факторів:

- тепловому руху молекул,
- дії земного тяжіння.

Якщо не було б теплового руху – молекули попадали б на поверхню Землі, утворивши на ній тонкий шар; а якщо не було б гравітаційного тяжіння – молекули улетіли б в навколишній простір. В результаті дії цих конкуруючих факторів в атмосфері встановлюється певний розподіл молекул по висоті.

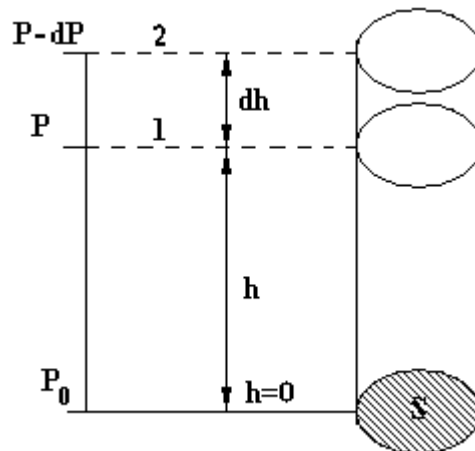


Рисунок 14.2

Розглянемо вертикальний стовп повітря. Різниця тисків на рівнях 1 і 2 дорівнюватиме різниці ваги стовпів повітря на одиницю площини:

$$dP = -\rho \cdot g \cdot dh \quad (14.5)$$

$$\rho = m_0 \cdot n \quad (14.6)$$

де  $\rho$  – густина повітря,  
 $m_0$  – маса однієї молекули,  
 $n$  – концентрація.

З основного рівняння молекулярно-кінетичної теорії

$$P = nkT \quad (14.7)$$

для концентрації та для густини маємо:

$$n = \frac{P}{kT}, \quad \rho = \frac{m_0 P}{kT} \quad (14.8)$$

Підставимо (14.8) в (14.5):

$$dP = -\frac{m_0 g}{kT} \cdot P \cdot dh \quad (14.9)$$

Після розподілу змінних та інтегрування (14.9) одержуємо:

$$\begin{aligned} \frac{dP}{P} &= -\frac{m_0 g}{kT} \cdot dh, \\ \ln P &= -\frac{m_0 g}{kT} \cdot h + \ln C, \\ P &= C \cdot e^{-\frac{m_0 g h}{kT}} \end{aligned} \quad (14.10)$$

Константу інтегрування  $C$  в формулі (14.10) визначимо з умови: при  $h = 0$ ,  $P = P_0$ .

Таким чином маємо:

$$P = P_0 \cdot e^{-\frac{m_0 g h}{kT}} \quad (14.11)$$

Формула (14.11) називається барометрична формула.

#### 14.4 Закон розподілу Больцмана.

З барометричної формули

$$P = P_0 \cdot e^{-\frac{m_0 g h}{kT}},$$

та основного рівняння молекулярно-кінетичної теорії

$$P = nkT,$$

маємо:

$$n = n_0 \cdot e^{-\frac{m_0 g h}{kT}} \quad (14.12)$$

Величина  $m_0 g h$  у формулі (14.12) є потенціальна енергія молекули :

$$E_{II} = m_0 g h,$$

таким чином маємо:



$$\frac{n}{n_0} = e^{-\frac{E_{II}}{kT}} \quad (14.13)$$

При даній температурі  $T$  частина молекул, що мають ту або іншу енергію  $E_{II}$  залежить від значення  $E_{II}$  і швидко (по експоненті) зменшується із зростанням  $E_{II}$ . Таким чином частина молекул, які мають дуже великі енергії завжди мала. Формула (14.13) називається законом розподілу Больцмана.

### 13.5 Розподіл молекул по швидкостях. Функція розподілу.

Завдяки хаотичним рухам і чисельним зіткненням молекули певним чином розподіляються по швидкостях так, що серед них є як дуже “швидкі”, так і дуже “повільні” молекули. Незважаючи на повну хаотичність молекулярних рухів розподіл молекул по швидкостях виявляється не довільним, а цілком визначеним. Це положення має як експериментальні так і теоретичні докази.

Розглянемо рух молекули в полі сил тяжіння. Під час руху молекули вгору її кінетична енергія зменшується, а потенціальна енергія зростає. Притому молекула зможе досягти тим більшої висоти  $h$ , чим більше її кінетична енергія  $E_{II}$ .

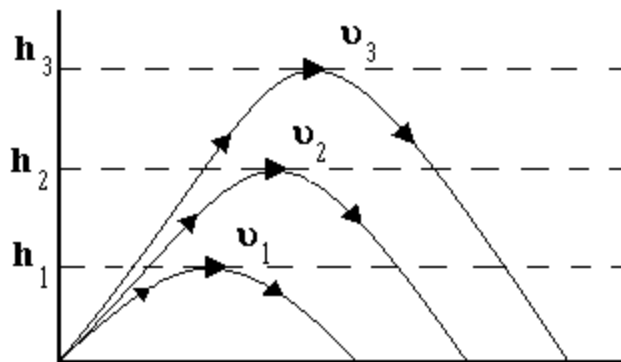


Рисунок 14.3

При цьому виконується закон збереження енергії:

$$mgh = \frac{mv^2}{2} \quad (14.14)$$

Таким чином, з формули (14.13) одержуємо розподіл молекул по швидкостях:

$$\frac{n}{n_0} = e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \quad (14.15)$$

## Лекція 15

### Статистичні розподіли.

#### Питання:

- 15.1 Фізичний зміст функції розподілу.
- 15.2 Розподіл молекул по компонентах швидкості.
- 15.3 Закон розподілу швидкостей Максвелла.
- 15.4 Розподіл молекул по абсолютним значенням швидкості.  
Функція розподілу Максвелла-Больцмана.
- 15.5 Особливості функції розподілу Максвелла-Больцмана.
- 15.6 Найбільш ймовірна швидкість руху газових молекул.

#### 15.1 Фізичний зміст функції розподілу.

Нехай в одиниці об'єму знаходиться  $n$  частинок, тобто  $n$  – концентрація. Нехай  $\Delta n$  – певна кількість молекул (з кількості  $n$ ), швидкості яких знаходяться в інтервалі  $[\nu, \nu + \Delta\nu]$ . Тоді  $\frac{\Delta n}{n}$  – частина молекул в одиниці об'єму, швидкості яких знаходяться в даному інтервалі швидкостей. Це ж саме відношення можна розглядати як ймовірність того, що у довільної молекули взятої з числа  $n$ , швидкість знаходиться в інтервалі  $[\nu, \nu + \Delta\nu]$ . Ту ж саму ймовірність можна представити у вигляді:  $f(\nu) \cdot \Delta\nu$ , тобто

$$f(\nu) \cdot \Delta\nu = \frac{\Delta n}{n} \quad (15.1)$$

Функція  $f(\nu) = \frac{1}{n} \cdot \frac{\Delta n}{\Delta\nu}$  називається функцією розподілу, або в диференціальній формі остаточно маємо:

$$f(\nu) = \frac{1}{n} \cdot \frac{dn}{d\nu} \quad (15.2)$$

#### 15.2 Розподіл молекул по компонентах швидкості.

Нехай газ складається з дуже великої кількості молекул  $N$ , які знаходяться в стані хаотичного руху при температурі  $T$ . Ймовірність того,  $x$ -компонента швидкості знаходиться в інтервалі  $[\nu_x, \nu_x + d\nu_x]$  можна представити у вигляді:  $\phi(\nu_x) \cdot d\nu_x$ . По координатах  $y$  та  $z$  аналогічно  $\phi(\nu_y) \cdot d\nu_y$ ,  $\phi(\nu_z) \cdot d\nu_z$ . Величини  $\phi(\nu_x)$ ,  $\phi(\nu_y)$ ,  $\phi(\nu_z)$  – функції розподілу по проекціях швидкості на осі координат. Трьохмірна функція розподілу визначається добутком:

$$f(\nu) = \phi(\nu_x) \cdot \phi(\nu_y) \cdot \phi(\nu_z) \quad (15.3)$$

Як було показано вище, концентрація молекул в силовому полі експоненціально зменшується із зростанням потенціальної енергії молекули  $E_k$ . Тобто маємо:

$$\phi(\nu_x) = A_1 \cdot e^{-\frac{m_0 \nu_x^2}{2kT}}; \quad \phi(\nu_y) = A_1 \cdot e^{-\frac{m_0 \nu_y^2}{2kT}}; \quad \phi(\nu_z) = A_1 \cdot e^{-\frac{m_0 \nu_z^2}{2kT}} \quad (15.4)$$

$$f(v_x) = A \cdot e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} \quad (15.5)$$

У формулі (15.3)  $A = A_1^3$ . Графік цієї функції має вигляд:

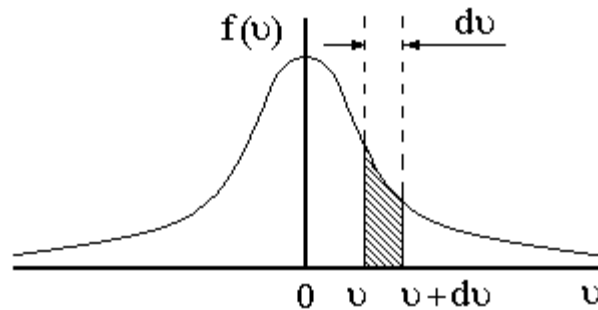


Рисунок 15.1

На рис.15.1 площа елементарної заштрихованої полоси визначає ймовірність того, що швидкість молекули  $v$  знаходиться в інтервалі  $[v, v + dv]$ ; а якщо цю швидкість помножити на кількість молекул  $N$ , то цей добуток визначить кількість молекул з швидкостями в даному інтервалі.

### 15.3 Закон розподілу швидкостей Максвелла.

Умова нормування функції  $\phi(v_x)$  має вигляд:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \phi(v_x) \cdot dv_x = 1 \quad (15.6)$$

т. я. в інтервалі  $[-\infty, +\infty]$   $v_x$  напевне матиме певне значення. Таким чином маємо:

$$A_1 \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m_0 \cdot v_x^2}{2kT}} \cdot dv_x = 1 \quad (15.7)$$

З умови (15.7) визначаємо  $const A_1$  та  $const A$ :

$$A_1 = \left( \frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}}; \quad A = A_1^3 = \left( \frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (15.8)$$

Після підстановки (15.8) в (15.5) маємо:

$$f(v) = \left( \frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} \quad (15.9)$$

Формула (15.9) називається закон розподілу швидкостей Максвелла. Цей закон можна застосовувати не тільки до газів, але й до рідини та твердого тіла, тобто у всіх випадках коли можна користуватись класичним способом дослідження руху.

15.4 Розподіл молекул по абсолютним значенням швидкості.  
Функція розподілу Максвелла-Больцмана.

Візьмемо в уявному просторі швидкостей прямокутні координати  $v_x, v_y, v_z$ . Тоді швидкості кожної молекули буде відповідати точка. Точки, які знаходяться в інтервалі  $[v, v+dv]$  будуть знаходитись між двома сферами радіусів  $v$  та  $v+dv$ . На малюнку 15.2 заштрихована область.

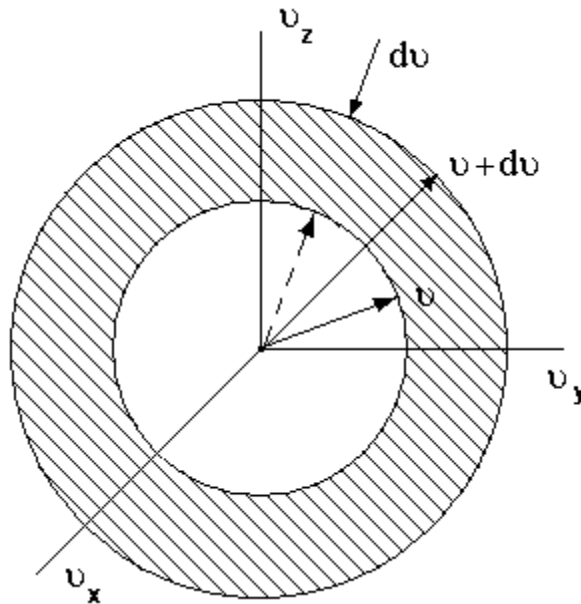


Рисунок 15.2

Об'єм цієї області дорівнює:  $4\pi v^2 \cdot dv$ . Позначимо через  $F(v) \cdot dv$  ймовірність того, що абсолютне значення швидкості молекули знаходиться в інтервалі  $[v, v+dv]$ . Тоді зв'язок між функціями  $f(v)$  та  $F(v)$  буде мати вигляд:

$$F(v) = 4\pi v^2 \cdot f(v) \quad (15.10)$$

З урахуванням (15.9) функція (15.10) перетворюється на вигляд:

$$F(v) = 4\pi \cdot \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot v^2 \cdot e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} \quad (15.11)$$

або

$$F(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot \left(\frac{m_0}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot v^2 \cdot e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} \quad (15.12)$$

Функцію (15.12) можна записати у вигляді:

$$F(v) = A_0 \cdot v^2 \cdot e^{-\alpha v^2} \quad (15.13)$$

де

$$A_0 = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot \left(\frac{m_0}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}} ; \quad \alpha = \frac{m_0}{2kT} \quad (15.14).$$

### 15.5 Особливості функції розподілу Максвелла-Больцмана.

Функція  $F(v)$  визначається як добуток двох множників:

- функція  $v^2$  - монотонно зростає;
- функція  $e^{-\alpha v^2}$  - монотонно зменшується.

1. Функція  $F(v)$  має вигляд:

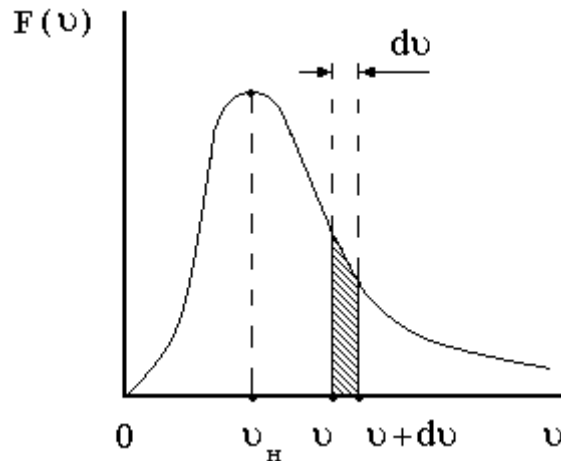


Рисунок 15.3

При  $v \rightarrow 0$ ,  $F(v) \rightarrow 0$ ; це означає, що в газі не існує нерухомих молекул.

2. При  $v \rightarrow \infty$ ,  $F(v) \rightarrow 0$ ; це означає, що в газі не існує молекул, які рухаються з дуже великими швидкостями.

3. При певному значенні  $v_n$  функція  $F(v)$  має максимум; це означає, що більша кількість газових молекул рухається з швидкостями близькими до  $v_n$ . Тобто швидкості близькі до  $v_n$  зустрічаються частіше. Тому швидкість  $v_n$  називається найбільш ймовірною швидкістю.

4. Частина молекул  $\frac{dn}{n}$  в одиниці об'єму, швидкості яких знаходяться в інтервалі  $[v, v + dv]$  дорівнює площі заштрихованої полоси з основою шириною  $dv$  та висотою  $F(v)$  - (Рис.14.3).

5. Вся площа під кривою  $F(v)$  дорівнює загальній кількості молекул газу в одиниці об'єму, тобто дорівнює концентрації  $n$ .

6. Вид кривої  $F(v)$  залежить від температури газу. Із зростанням температури швидкість руху молекул зростає і крива функції розподілу переміщується в бік більших значень  $v$ . При цьому площа під кривими лишається сталою, оскільки не змінюється концентрація.

### 15.6 Найбільш ймовірна швидкість руху газових молекул.

Найбільш ймовірна швидкість руху газових молекул відповідає максимуму функції розподілу Максвелла-Больцмана – формули (15.12); її можна знайти з умови екстремуму :

$$\frac{dF(v)}{dv} = \left[ \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot \left( \frac{m_0}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot v^2 \cdot e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} \right] = 0 \quad (15.15)$$

Після диференціювання маємо:

$$\frac{d}{dv} \left[ v^2 \cdot e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} \right] = 2v \cdot e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} - v^2 \cdot \frac{m_0}{2kT} \cdot e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} \cdot 2v = 0 \quad (15.16)$$

$$2v \cdot e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} \cdot \left( 1 - v^2 \cdot \frac{m_0}{2kT} \right) = 0 \quad (15.17)$$

Умова (15.17) виконується у випадках:

1.  $v = 0$ ;

2.  $v \rightarrow \infty$ ;

3.  $\left( 1 - v^2 \cdot \frac{m_0}{2kT} \right) = 0$ , звідки для найбільш ймовірної швидкості маємо:

$$v_n^2 = \frac{2kT}{m_0}; \quad v_n = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}} \quad (15.18)$$

Введемо поняття відносної швидкості руху газових молекул:

$$u = \frac{v}{v_n} \quad (15.19)$$

З використанням відносної швидкості після низки перетворень функція Максвелла-Больцмана приймає вигляд:

$$F(v) = \frac{1}{n} \cdot \frac{dn}{dv} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot \left( \frac{m_0}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot v^2 \cdot e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} \quad (15.20)$$

$$F(v) = \frac{1}{n} \cdot \frac{dn}{dv} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{v_n^3} \cdot v^2 \cdot e^{-\left(\frac{v}{v_n}\right)^2} \quad (15.21)$$

$$\frac{1}{n} \cdot \frac{dn}{dv} \cdot v_n = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot \left( \frac{v}{v_n} \right)^2 \cdot e^{-\left(\frac{v}{v_n}\right)^2} \quad (15.22)$$

$$F(u) = \frac{1}{n} \cdot \frac{dn}{du} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot u^2 \cdot e^{-u^2} \quad (15.23)$$

І остаточно для функції розподілу Максвелла-Больцмана маємо :

$$F(u) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot u^2 \cdot e^{-u^2} \quad (15.24)$$

## Лекція 16

### Основи термодинаміки

#### Питання:

- 16.1 Внутрішня енергія. Кількість теплоти. Питома та молярна теплоємності
- 16.2 Кількість ступенів свободи газових молекул.
- 16.3 Внутрішня енергія газу.
- 16.4 Робота при зміні об'єму газу.
- 16.5 Перший закон термодинаміки.

#### 16.1 Внутрішня енергія. Кількість теплоти.

В механіці енергія складається з кінетичної енергії макроскопічного руху тіл та потенціальної енергії їх взаємодії, притому доводиться, що загальна механічна енергія – сума кінетичної та потенціальної енергій, зберігається при будь-яких перетвореннях системи. Але це справедливо не завжди, а тільки в тих випадках, коли всі сили, що діють в системі є консервативними. При наявності ж дисипативних сил (сил тертя та опору) механічна енергія системи зменшується.

Дослід показує, що робота дисипативних сил завжди супроводжується виділенням теплоти. Виявилось, що принцип збереження енергії лишається справедливим і при наявності дисипативних сил якщо тільки розширити поняття енергії введенням її нової форми – внутрішньої (теплової) енергії. Таке розширення поняття енергії було зроблено в середині XIX ст. в роботах Майєра, Джоуля, Гельмгольца. В цей час стверджується погляд на теплоту як на певний *внутрішній рух* тіл, а не як на речовину (теорія теплороду). Для кількісної характеристики теплової енергії вводиться поняття кількість теплоти.

Кількість теплоти це є енергія, яка передається від одного тіла до іншого при їх безпосередньому контакті, або через випромінювання. Під час теплопередачі також виконується робота, але вона виконується не макроскопічними тілами, а мікрочастинками, що хаотично рухаються. Кількість теплоти визначається формулою:

$$Q = c \cdot m \cdot \Delta T \quad (16.1)$$

або в диференціальній формі:

$$dQ = c \cdot m \cdot dT \quad (16.2)$$

У формулах (16.1), (16.2) величина  $c$  називається питома теплоємність і визначається співвідношенням:

$$c = \frac{Q}{m \cdot \Delta T} \quad (16.3)$$

Таким чином питома теплоємність це є фізична величина, що чисельно дорівнює кількості теплоти, яку необхідно надати одиниці маси тіла, для того щоб підвищити його температуру на один градус. Для одного моля речовини застосовується поняття молярної (молекулярної) теплоємності, яка за своїм змістом є фізична величина, що чисельно дорівнює кількості теплоти, яку необхідно надати одному молю речовини, для того щоб підвищити його температуру на один градус. Між молярною -  $C$  та питоною -  $c$  теплоємностями існує зв'язок:

$$C = \mu \cdot c \quad (16.4)$$

де  $\mu$  - молярна маса речовини.

Для одного моля речовини, тобто коли  $m = \mu$ , з формули (16.2) маємо:

$$dQ = C \cdot dT \quad (16.5)$$

або:

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad (16.6)$$

Тобто молярна теплоємність це є перша похідна від кількості теплоти по абсолютній температурі.

### 16.1 Кількість ступенів свободи газових молекул.

Молекули ідеального газу ми уявляли собі у вигляді матеріальних точок. Кількість ступенів свободи матеріальної точки, а значить і молекули ідеального газу дорівнює трьом. Розкладемо вектор швидкості однієї молекули  $\vec{U}$  на компоненти по координатних осях  $x, y, z$ .



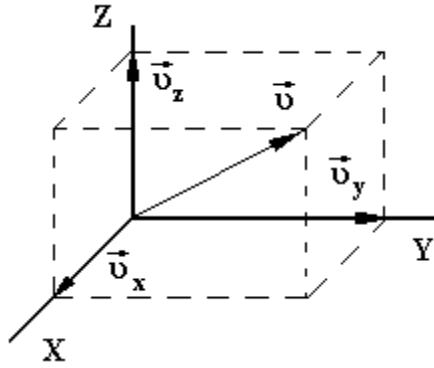


Рисунок 16.1

Для середніх значень швидкості по теоремі Піфагора маємо:

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} \quad (16.7).$$

Помножимо рівняння (16.7) на величину  $\frac{m_0}{2}$ , де  $m_0$  - маса однієї молекули:

$$\frac{m_0 \overline{v^2}}{2} = \frac{m_0 \overline{v_x^2}}{2} + \frac{m_0 \overline{v_y^2}}{2} + \frac{m_0 \overline{v_z^2}}{2} \quad (15.8).$$

Приймаючи до уваги повну хаотичність молекулярних рухів, можна вважати складові кінетичної енергії по координатних осях у формулі (16.8) однаковими:

$$\frac{m_0 \overline{v_x^2}}{2} = \frac{m_0 \overline{v_y^2}}{2} = \frac{m_0 \overline{v_z^2}}{2} = \frac{1}{3} \cdot \frac{m_0 \overline{v^2}}{2} \quad (16.9)$$

З іншого боку згідно визначення абсолютної температури:

$$\frac{m_0 \overline{v^2}}{2} = \frac{3}{2} \cdot kT \quad (16.10)$$

Таким чином з формул (16.9) та (16.10) маємо:

$$\frac{m_0 \overline{v_x^2}}{2} = \frac{m_0 \overline{v_y^2}}{2} = \frac{m_0 \overline{v_z^2}}{2} = \frac{1}{2} kT \quad (16.11)$$

тобто на кожен ступінь свободи молекули ідеального (одноатомного) газу

приходиться енергія яка дорівнює  $\frac{1}{2} kT$ .

### 16.3 Внутрішня енергія газу.

Середня кінетична енергія молекули ідеального газу дорівнює:

$$E_k = \frac{m_0 \overline{v^2}}{2} = \frac{3}{2} \cdot kT \quad (16.12)$$

Нехай певна маса газу містить  $N$  молекул, тоді їх загальна енергія дорівнюватиме:

$$U = \frac{3}{2} NkT \quad (16.13)$$

а для одного моля при  $N = N_A$  відповідно матимемо:

$$U = \frac{3}{2} N_A kT = \frac{3}{2} RT \quad (16.14)$$

т. я. універсальна газова стала дорівнює добутку констант:  $R = N_A k$ .

Як було доведено вище, на кожен ступінь свободи молекули одноатомного газу приходить енергія  $\frac{1}{2} kT$ . Наявність трьох поступальних ступенів свободи приводить до появи у формулі (16.14) коефіцієнта  $\frac{3}{2}$ . Тобто для одноатомного газу кількість ступенів свободи  $i = 3$ . Розглянемо випадки двох та багатоатомного газів.

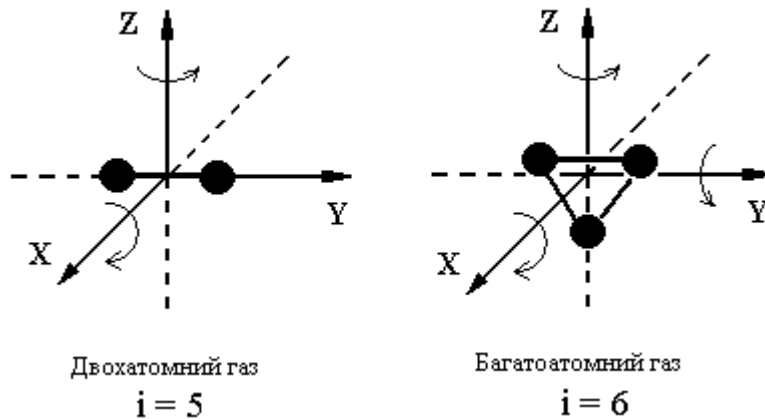


Рисунок 16.2

Для двохатомного газу загальна кількість ступенів свободи складається з трьох поступальних та двох обертальних і дорівнює:  $i = 5$ ; а для багатоатомного (три та більше атомів) загальна кількість ступенів свободи складається з трьох поступальних та трьох обертальних і дорівнює:  $i = 6$  (Рисунок 16.2). Узагальнення формули (15.14) на ці випадки для одного моля дає:

$$U = \frac{i}{2} RT \quad (16.15)$$

а для довільної кількості молей  $\nu = \frac{m}{\mu}$  маємо:

$$U = \frac{i}{2} \cdot \frac{m}{\mu} \cdot RT \quad (16.16)$$

Зміні температури газу на  $dT$  відповідатиме зміна внутрішньої енергії на величину  $dU$ , таким чином з формули (16.16) маємо:

$$dU = \frac{i}{2} \cdot \frac{m}{\mu} \cdot R \cdot dT \quad (16.17)$$

#### 16.4 Робота при зміні об'єму газу.

Розглянемо газ, що знаходиться в циліндричній посудині, поршень якої має можливість пересуватись під впливом зовнішньої сили  $F$  (Рисунок 16.3).

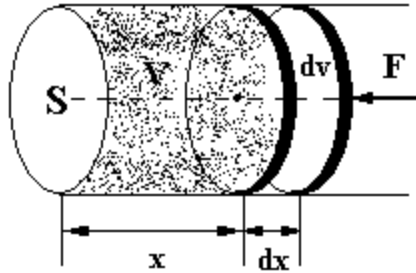


Рисунок 16.3

Нехай під впливом зовнішньої сили  $F$  поршень перемістився на відстань  $dx$ , так що початковий об'єм газу  $V$  змінився на величину  $dV$ . При такому переміщенні поршня над газом було виконано елементарну роботу, яка дорівнює:

$$dA = F \cdot dx \quad (16.18)$$

або, враховуючи що  $F = P \cdot S$  та  $dV = S \cdot dx$ , де  $S$  - площа поперечного перерізу поршня, з формули (16.18) маємо:

$$dA = P \cdot dV \quad (16.19)$$

Якщо ж газ змінює свій об'єм від  $V_1$  до  $V_2$ , то відповідна робота знайдеться інтегруванням:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV \quad (16.20)$$

### 16.5 Перший закон термодинаміки.

1-й закон термодинаміки являє собою закон збереження енергії для теплових процесів і формулюється так: **кількість теплоти надана системі витрачається на зміну внутрішньої енергії системи, а також на виконання системою роботи проти зовнішніх сил тиску.** Математично це твердження виглядає так:

$$dQ = dU + dA \quad (16.21)$$

Враховуючи формули (16.17) та (16.19), 1-й закон термодинаміки приймає вигляд:

$$dA = \frac{i}{2} \cdot \frac{m}{\mu} \cdot R \cdot dT + P \cdot dV \quad (16.22)$$

З формули (16.21) приходимо до висновку, що робота може виконуватись або за рахунок внутрішньої енергії системи, або за рахунок надання системі певної кількості теплоти. Якщо ж  $dQ = dU = 0$ , тобто коли теплота системі не надається і її внутрішня енергія не змінюється, то і робота не виконується -  $dA = 0$ .

Таким чином процес, єдиним результатом якого було б виконання роботи без будь-яких змін у зовнішніх тілах, неможливий. Тобто 1-й закон термодинаміки стверджує неможливість створення **вічного двигуна – *perpetuum mobile 1-роду***.

Багато чисельні спроби створити вічний двигун неодмінно закінчувались поразкою і цей факт є найкращим підтвердженням справедливості 1-го закону термодинаміки.

У спрощеній формі перший закон термодинаміки можна записати у вигляді:

$$Q = \Delta U + A \quad (16.23)$$

де  $Q$  - надана системі теплота;

$\Delta U$  - зміна внутрішньої енергії системи;

$A$  - робота, що виконується системою проти зовнішніх сил тиску.

## Лекція 17

### Тема: Основи термодинаміки

#### Питання:

17.1 Теплоємності при сталому об'ємі та при сталому тиску. Рівняння Майєра.

17.2 Робота газу при ізопроцесах.

17.3 Адіабатичний процес. Рівняння Пуассона.

17.4 Робота при адіабатичному процесі.

17.5 Політропічний процес.

#### 17.1 Теплоємності при сталому об'ємі та при сталому тиску. Рівняння Майєра.

Перший закон термодинаміки має вигляд:

$$dQ = dU + dA \quad (17.1)$$

де  $dQ$  - елементарний приріст теплоти, що надається системі;

$dU$  - елементарна зміна внутрішньої енергії системи;

$dA$  - елементарна робота, що виконується системою.

З використанням формул для  $dQ$ ,  $dU$  та  $dA$

$$dQ = c \cdot m \cdot dT \quad (17.2)$$

$$dU = \frac{i}{2} \cdot \frac{m}{\mu} \cdot R \cdot dT \quad (17.3)$$

$$dA = P \cdot dV \quad (17.4)$$

маємо:

$$c \cdot m \cdot dT = \frac{i}{2} \cdot \frac{m}{\mu} \cdot R \cdot dT + P \cdot dV \quad (17.5)$$

Застосуємо 1-й закон термодинаміки для ізохоричного та ізобаричного процесів.

1). При ізохоричному процесі  $V = const$ , а  $dV = 0$ . В цьому випадку з формули (17.5) одержуємо:

$$c_v \cdot m \cdot dT = \frac{i}{2} \cdot \frac{m}{\mu} \cdot R \cdot dT \quad (17.6)$$

$$c_v = \frac{i}{2} \cdot \frac{R}{\mu} \quad (17.7)$$

Величина  $c_v$  називається питомою теплоємністю при сталому об'ємі. Для молярної теплоємності при сталому об'ємі  $C_v = c_v \cdot \mu$  відповідно маємо:

$$C_v = \frac{i}{2} \cdot R \quad (17.8)$$

2). При ізохоричному процесі  $P = const$ . В цьому випадку з формули (17.5) одержуємо:

$$c_p \cdot m \cdot dT = \frac{i}{2} \cdot \frac{m}{\mu} \cdot R \cdot dT + P \cdot dV \quad (17.9)$$

З рівняння Клапейрона для ізобаричного процесу можна записати:

$$P \cdot dV = \frac{m}{\mu} \cdot R \cdot dT \quad (17.10)$$

Підставимо (16.10) в (16.9):

$$c_p \cdot m \cdot dT = \frac{i}{2} \cdot \frac{m}{\mu} \cdot R \cdot dT + \frac{m}{\mu} \cdot R \cdot dT = \frac{m}{\mu} \cdot R \cdot dT \left( \frac{i}{2} + 1 \right) \quad (17.11)$$

або:

$$c_p = \left( \frac{i}{2} + 1 \right) \cdot \frac{R}{\mu} \quad (17.12)$$

У формулах (16.9), (16.11) та (16.12) величина  $c_p$  - питома теплоємність при сталому тиску. Для молярної теплоємності при сталому тиску  $C_p = c_p \cdot \mu$  відповідно маємо:

$$C_p = \left( \frac{i}{2} + 1 \right) \cdot R \quad (17.13)$$

Порівняймо між собою молярні теплоємності при сталому тиску та при сталому об'ємі. З формул (16.8) та (16.13) маємо:

$$C_p - C_v = R \quad (17.14)$$

Рівняння (16.14) називається рівнянням Майєра.

Відношення цих теплоємностей дає:

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{C_p}{C_v} = \frac{i+2}{i} \quad (17.15)$$

Величина  $\gamma$  називається показником адіабати і, як видно з формули (16.15), залежить тільки від кількості ступенів свободи. Показник адіабати для різних газів дорівнює:

1) Одноатомний газ -  $i = 3$ ,  $\gamma = \frac{3+2}{3} \approx 1.67$ .

2) Двохатомний газ -  $i = 5$ ,  $\gamma = \frac{5+2}{5} = 1.4$ .

3) Багатоатомний газ -  $i = 6$ ,  $\gamma = \frac{6+2}{6} \approx 1.33$ .

Теплоємність при сталому тиску завжди більше теплоємності при сталому об'ємі ( $C_p > C_v$ ), тому що при ізобаричному процесі теплота, що надається системі, витрачається не тільки на збільшення її внутрішньої енергії, але й на виконання системою роботи проти зовнішніх сил тиску. А при ізохоричному процесі вся теплота, що надається системі, витрачається тільки на збільшення її внутрішньої енергії.

### 17.2 Робота газу при ізопроцесах.

За визначенням робота дорівнює:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV \quad (17.16)$$

1) Ізотермічний процес -  $T = const$ .

З рівняння Клапейрона маємо:

$$PV = \frac{m}{\mu} RT; \quad P = \frac{m}{\mu} RT \cdot \frac{1}{V} \quad (17.17)$$

Після підстановки (16.17) в (16.16) маємо:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} \frac{m}{\mu} RT \cdot \frac{dV}{V} = \frac{m}{\mu} RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \quad (17.18)$$

$$A = \frac{m}{\mu} RT \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (17.19)$$

2) Ізобаричний процес -  $P = const$ .

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV = P \int_{V_1}^{V_2} dV \quad (17.20)$$

$$A = P \cdot \Delta V \quad (17.21)$$

3). Ізохоричний процес -  $V = const \Rightarrow dV = 0 \Rightarrow A = 0$ .

Тобто при ізохоричному процесі робота не виконується.

### 17.3 Адіабатичний процес. Рівняння Пуассона.

Процес, який відбувається без теплопередачі називається адіабатичним.

Для цього випадку з 1-го закону термодинаміки маємо:

$$dQ = dU + dA = 0 \quad (17.22)$$

Для 1-го моля газу -  $m = \mu$  рівняння Клапейрона має вигляд:

$$PV = RT \quad (17.23)$$

Диференціювання рівняння (16.23) по параметру  $T$  дає:

$$P \frac{dV}{dT} + V \frac{dP}{dT} = R \quad (17.24)$$

звідки:

$$dT = \frac{PdV + VdP}{R} = \frac{PdV + VdP}{C_p - C_v} \quad (17.25)$$

Для 1-го моля газу рівняння (16.22) має вигляд:

$$\frac{i}{2}R \cdot dT + PdV = 0 \quad (17.26)$$

або, т. я.  $C_V = \frac{i}{2}R$

$$C_V \cdot dT + PdV = 0 \quad (17.27)$$

Після підстановки (16.25) в (16.27) та низки перетворень маємо:

$$C_V \cdot \frac{PdV + VdP}{C_P - C_V} + PdV = 0 \quad (17.28)$$

$$C_V VdP + C_P PdV = 0 \quad (17.29)$$

$$\frac{C_P}{C_V} \cdot \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0 \quad (17.30)$$

$$\gamma \cdot \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0 \quad (16.31)$$

де величина  $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$  - показник адіабати.

Після інтегрування (17.31) маємо:

$$\gamma \ln V + \ln P = const \quad (17.32)$$

або

$$\ln V^\gamma + \ln P = const \quad (17.33)$$

$$\ln PV^\gamma = const \quad (17.34)$$

і остаточно

$$PV^\gamma = const \quad (17.35)$$

Рівняння (17.35) називається рівнянням адіабати, або рівнянням Пуассона.

#### 17.4 Робота при адіабатичному процесі.

Нехай газ адіабатично переходить із стану з параметрами  $P_1, V_1, T_1$  в стан з параметрами  $P_2, V_2, T_2$ . Визначимо роботу, яка виконується при такому переході. Елементарна робота:

$$dA = P \cdot dV \quad (17.36)$$

З рівняння Пуассона маємо:

$$PV^\gamma = const \quad (17.37)$$

$$PV^\gamma = P_1 V_1^\gamma; \quad P = \frac{P_1 V_1^\gamma}{V^\gamma} \quad (17.38)$$

Підставимо (17.38) в (17.36) та про інтегруємо:

$$dA = \frac{P_1 V_1^\gamma}{V^\gamma} \cdot dV \quad (17.39)$$

$$A = \int_{V_1}^{V_2} \frac{P_1 V_1^\gamma}{V^\gamma} \cdot dV = P_1 V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma} \quad (17.40)$$

після низки перетворень остаточно маємо:

$$A = \frac{P_1 V_1}{1-\gamma} \cdot \left[ \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^\gamma - 1 \right] \quad (17.41)$$

або:

$$A = \frac{m}{\mu} \cdot C_V (T_1 - T_2) \quad (17.42)$$

Формули (17.41) та (17.42) визначають роботу, яка виконується газом при адіабатичному процесі.

### 17.5 Політропічний процес.

Розглянуті вище ізотермічний та адіабатичний процеси є процесами ідеалізованими:

- ізотермічний процес потребує ідеального контакту з зовнішнім середовищем;
- адіабатичний процес потребує такої ж ідеальної ізоляції.

Обидва ці процеси можна розглядати як часткові випадки більш загального політропічного процесу. Так називається процес зміни стану, який відбувається з сталою теплоємністю. При цьому:

$$C = \frac{dQ}{dT} = const \quad (17.43)$$

де  $C$  - теплоємність тіла.

Згідно 1-го закону термодинаміки для 1-го моля речовини в цьому випадку маємо:

$$dQ = dU + dA \quad (17.44)$$

$$CdT = C_V dT + PdV \quad (17.45)$$

$$(C - C_V) dT = PdV \quad (17.46)$$

Підставимо у рівняння (17.46) рівняння (17.25) для  $dT$ , яке було одержано раніше.

Після підстановки та інтегрування маємо:

$$\ln P + \frac{C - C_P}{C - C_V} \cdot \ln V = const \quad (17.47)$$

або:

$$PV^n = const \quad (17.48)$$

де величина :

$$n = \frac{C - C_P}{C - C_V} \quad (17.49)$$

називається показником політропи, а рівняння (17.48) називається рівнянням політропи.

Розглянемо часткові випадки політропічного процесу:

1). Адіабатичний процес.  $C = 0$ .

Рівняння  $PV^n = const$  переходить в рівняння адіабати -  $PV^\gamma = const$ .

2). Ізотермічний процес.  $C \rightarrow \infty$ .

Рівняння  $PV^n = const$  переходить в рівняння ізотерми -  $PV = const$ .

## **Лекція 18**

Тема: Основи термодинаміки



### Питання:

- 18.1 Види теплових процесів. Теплова машина.
- 18.2 Другий закон термодинаміки.
- 18.3 Цикл Карно. Теорема Карно.
- 18.4 Поняття про ентропію. Закон зростання ентропії.

### 18.1 Види теплових процесів. Теплова машина.

Відрізняють зворотні (обратимые) та незворотні (необратимые) теплові процеси. Зворотними називають такі процеси, при яких можливо повернути систему в початковий стан і притому в такий спосіб, щоб в решті тіл не відбулося ніяких змін. Якщо ж це зробити неможливо, то такі процеси називають незворотними.

Процес, в результаті якого система повертається в початковий стан, називається круговим.

Говорять, що система знаходиться у стані термодинамічної рівноваги, якщо макроскопічні величини, які визначають її стан ( $P, V, T$ ), лишаються сталими.

Тепловою машиною (теповим двигуном) називається пристрій, за допомогою якого отримують механічну роботу за рахунок теплової енергії.

Тепловий двигун складається з двох теплових резервуарів – нагрівача та холодильника і робочого тіла. У якості робочого тіла може бути будь-яке тіло, наприклад ідеальний газ.

Схема теплової машина представлена на рисунку 17.1;  $T_1, T_2$  - температури відповідно нагрівача та холодильника. Звичайно  $T_1 > T_2$ .

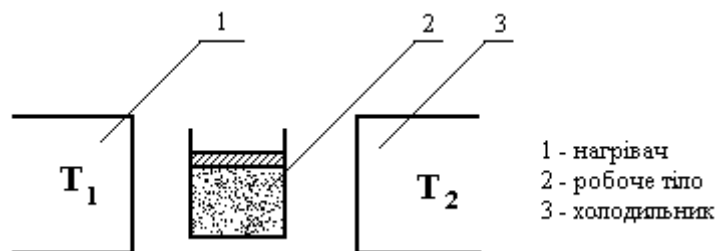


Рисунок 18.1

Розглянемо етапи роботи теплового двигуна. Вважатимемо для простоти, що початкова температура робочого тіла дорівнює температурі холодильника.

1). Приведемо робоче тіло в тепловий контакт з нагрівачем. При цьому згідно 1-го закону термодинаміки від нагрівача до робочого тіла перейде певна кількість теплоти  $Q_1$ , яка дорівнює:

$$Q_1 = \Delta U + A_1 \quad (18.1)$$

де  $\Delta U$  - збільшення внутрішньої енергії робочого тіла;

$A_1$  - корисна робота, яку виконує робоче тіло при своєму розширенні.

2). Приведемо робоче тіло в тепловий контакт з холодильником. При цьому від робочого тіла до холодильника перейде певна кількість теплоти  $Q_2$ , яка згідно 1-го закону термодинаміки дорівнює:

$$Q_2 = \Delta U + A_2 \quad (18.2)$$

де  $\Delta U$  - зменшення внутрішньої енергії робочого тіла;

$A_2$  - робота, що виконується над робочим тілом при його стискуванні.

Теплоту

$$Q = Q_1 - Q_2 = A_1 - A_2 \quad (18.3)$$

було витрачено на корисну роботу. Якщо періодично по черзі приводити робоче тіло в тепловий контакт то з нагрівачем, то з холодильником, то так саме періодично ми будемо отримувати корисну роботу.

Коефіцієнт корисної дії (к.к.д.) теплового двигуна визначається співвідношенням:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \quad (18.4)$$

Виникає питання: чи не можна створити періодично діючу теплову машину без холодильника? Тоді б  $Q_2 = 0$  і  $\eta = 1$ , тобто коефіцієнт корисної дії був би максимальним. Такий двигун був би в змозі перетворювати в корисну роботу від будь-якого теплового резервуару. По своєму практичному значенню така машина не поступалася б вічному двигуну, тому що за її допомогою можна було б виконувати корисну роботу за рахунок практично необмеженої теплової енергії атмосфери, океану, земних надр і т. і. Такий гіпотетичний двигун одержав назву – *perpetuum mobile 2-роду*. Однак безліч невдалих спроб реалізації такої машини говорять про неможливість її створення. Цей експериментальний факт було возведено в постулат, який називається другий закон термодинаміки.

### 18.2 Другий закон термодинаміки.

*Неможливий круговий процес, єдиним результатом якого було б виконання роботи за рахунок охолодження теплового резервуару.*

Перший закон термодинаміки не дає ніяких вказівок, щодо *напрямку* в якому можуть відбуватися процеси в природі. Розглянемо два тіла з різними температурами  $T_1$  і  $T_2$ . Нехай  $T_1 > T_2$ . Приведемо тіла в тепловий контакт одне з одним (рисунок 18.2). Теплота  $Q$  буде переходити від більш нагрітого тіла до менш нагрітого.

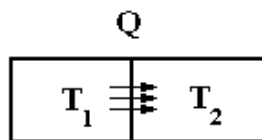


Рисунок 18.2

Протилежні процеси (переходу теплоти від менш нагрітого тіла до більш нагрітого) самі собою не відбуваються ніколи, хоча це і не проти ричить 1-му закону термодинаміки. Другий закон термодинаміки саме й дозволяє судити про те, в якому напрямку можуть відбуватися процеси в природі, який стан системи є початковим, а який кінцевим.

### 18.3 Цикл Карно. Теорема Карно.

З різних кругових процесів особливе місце в термодинаміці займає так званий цикл Карно. Цикл Карно складається з двох ізотерм та двох адіабат. Графічно цикл Карно представлено на рисунку 18.3.

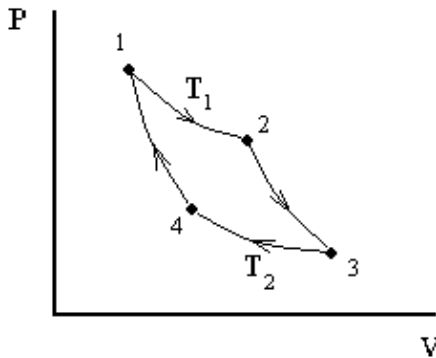


Рисунок 18.3

Криві 1-2 та 3-4 – ізотерми, а криві 2-3 та 4-1 – адіабати.  $T_1$  і  $T_2$  - температури відповідно нагрівача та холодильника.

Розглянемо стадії роботи теплового двигуна, який працює по циклу Карно.

1). Система приводиться в тепловий контакт з нагрівачем і квазістатично розширюється по ізотермі 1-2. При цьому вона одержує від нагрівача теплоту  $Q_1$  і виконує корисну роботу  $A_{1-2}$ .

2). Система адіабатично ізолюється і розширюється по адіабаті 2-3 до тих пір доки її температура не зрівняється з температурою холодильника. При цьому система також виконує певну корисну роботу  $A_{2-3}$ .

3). У стані 3 систему приводять у тепловий контакт з холодильником і, безперервно збільшуючи тиск, ізотермічно стискають до певного стану 4. При цьому над системою виконується робота  $A_{3-4}$  і вона віддає холодильнику певну кількість теплоти  $Q_2$ .

4). Система адіабатично ізолюється і стискається по адіабаті 4-1 до початкового стану 1. При цьому над системою виконується робота  $A_{4-1}$ .

Одержимо формули для коефіцієнта корисної дії теплового двигуна, який працює по циклу Карно.

При переході системи із стану 1 в стан 2 (ізотерма 1-2) виконується робота:

$$A_{1-2} = \frac{m}{\mu} RT \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (18.5)$$

При ізотермічному процесі  $T = const$  і внутрішня енергія не змінюється -  $dU = 0$ , тому з 1-го закону термодинаміки  $dQ = dU + dA$  маємо:

$$Q_1 = A_{1-2} = \frac{m}{\mu} RT_1 \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (18.6)$$

Аналогічно до формули (18.6) для ізотермічного переходу 3-4 маємо:

$$Q_2 = A_{3-4} = \frac{m}{\mu} RT_2 \cdot \ln \frac{V_3}{V_4} \quad (18.7)$$

З формул (18.6) та (18.7) одержуємо відношення:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \cdot \frac{\ln \frac{V_2}{V_1}}{\ln \frac{V_3}{V_4}} \quad (18.8)$$

Рівняння адиабати в координатах  $T$  і  $V$  має вигляд:

$$TV^{\gamma-1} = const \quad (18.9)$$

Для адиабат 2-3 та 4-1 з рівняння (17.9) одержуємо:

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1} \quad \text{та} \quad T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1} \quad (18.10)$$

звідки:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \quad (18.11)$$

З використанням (18.11) відношення логарифмів у формулі (18.8) дорівнює:

$$\frac{\ln \frac{V_2}{V_1}}{\ln \frac{V_3}{V_4}} = 1 \quad (18.12)$$

тому формула (18.8) спрощується до вигляду:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (18.13)$$

або

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} \quad (18.14)$$

Відношення  $\frac{Q}{T}$  називається приведеною теплотою. З використанням (18.4) для коефіцієнта корисної дії теплового двигуна, який працює по циклу Карно з формули (17.4) маємо:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (18.15)$$

Цикл Карно на всіх своїх стадіях проводився таким чином, щоб запобігти дотику тіл з різною температурою, що виключало можливість незворотних процесів теплопровідності. Крім того зміни об'єму також проводились зворотним шляхом (квазістатично), що забезпечувало максимальність роботи, яка при цьому виконувалась.

Таким чином в циклі Карно було забезпечено найкращі умови для використання теплової енергії. Тому більш високий к.к.д. теплової машини, ніж той що визначається формулою (18.15) одержати неможливо.

#### Теорема Карно.

Теплова машина, яка працює при даних значеннях температур нагрівача та холодильника  $T_1$  і  $T_2$  не може мати к.к.д. більший, чим машина, що працює по зворотному циклу Карно при тих самих значеннях  $T_1$  і  $T_2$ . Коефіцієнт корисної дії не залежить від роду робочого тіла і визначається тільки  $T_1$  і  $T_2$ .

#### 18.4 Поняття про ентропію. Закон зростання ентропії.

Розглянемо роботу теплового двигуна з точки зору змін, що відбуваються в робочому тілі.  $Q_1$  - теплота, яку одержує робоче тіло;  $Q_2$  - теплота, яку віддає робоче тіло. Тому  $Q_1$  має знак "+", а  $Q_2$  має знак "-". З іншого боку для будь-якої теплової машини згідно теореми Карно можна записати:

$$\frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (18.16)$$

або

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad (18.17)$$

Цикл Карно являє собою круговий процес, в результаті якого система приходить в початковий стан. Розглянемо довільний круговий процес, схему якого зображено на рисунку 18.4.

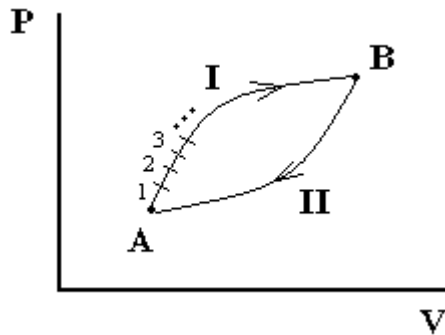


Рисунок 18.4

Нехай система переходить з початкового стану  $A$  в певний кінцевий стан  $B$  траєкторією  $A-I-B$  і з стану  $B$  в стан  $A$  траєкторією  $B-II-A$ . Розіб'ємо траєкторію на елементарні ділянки 1, 2, 3, ..., на кожній з яких при температурі  $T_i$  відбувається передача теплоти  $Q_i$ . Узагальнюючи нерівність (18.17) на цей випадок маємо:

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad (18.18)$$

або в інтегральній формі:

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (18.19)$$

Вираз (18.19) називається нерівність Клаузіуса.

У випадку, якщо процес зворотний нерівність (18.19) переходить у рівність:

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad (18.20)$$

Застосуємо результат (17.20) для нашого кругового процесу:

$$\int_{A-I-B} \frac{dQ}{T} + \int_{B-II-A} \frac{dQ}{T} = 0 \quad (18.21)$$

або:

$$\int_{A-I-B} \frac{dQ}{T} - \int_{A-II-B} \frac{dQ}{T} = 0 \quad (18.22)$$

тобто:

$$\int_{A-I-B} \frac{dQ}{T} = \int_{A-II-B} \frac{dQ}{T} \quad (18.23)$$

Рівняння (18.23) означає, що *приведена кількість теплоти, квазістатично отримана системою, не залежить від шляху переходу, а визначається лише початковим та кінцевим станом системи.*

Це дає можливість ввести нову функцію стану системи – **ентропію**.

$$S = \int \frac{dQ}{T} \quad (18.23)$$

або в диференціальній формі:

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (18.24)$$

Ентропія системи є функція її стану, яка визначається з точністю до довільної адитивної сталої. Різниця ентропії у двох станах рівноваги 1 та 2 дорівнює приведеній кількості теплоти, яку необхідно надати системі для того, щоб перевести її із стану 1 в стан 2 будь-яким квазістатичним шляхом:

$$S_2 - S_1 = \int_{1 \rightarrow 2} \frac{dQ}{T} \quad (18.25)$$

З формули (18.25) видно, що при незворотному процесі переходу із стану 1 в стан 2 ентропія системи зростає:

$$S_2 = S_1 + \int_{1 \rightarrow 2} \frac{dQ}{T} \quad (18.26)$$

Якщо ж процес зворотний, то права частина формули (18.26) лишається сталою, тобто ентропія системи не змінюється.

Таким чином **ентропія системи або лишається сталою (у випадку зворотного процесу), або зростає**. Це твердження, яке називається законом зростання ентропії, є еквівалентом 2-го закону термодинаміки.

Оскільки ентропія у процесах які відбуваються природнім шляхом завжди зростає, то по її величині можна судити про те який стан системи був початковим, а який кінцевим.