

# Молекулярная физика

---

## Лекция 4



# План лекции

- Задача термодинамики
- Первое начало термодинамики
- Теплота, внутренняя энергия, работа
- Уравнение состояния (термическое, калорическое)
- Теорема о равномерном распределении энергии по степеням свободы
- Процессы в идеальных газах

# Модель идеального газа

**Идеальный газ** – абстрактная модель, описывающая газ как совокупность материальных точек, не взаимодействующих друг с другом (за исключением абсолютно упругих соударений молекул, необходимых для установления равновесия в системе).

Возможно и **другое** определение: идеальным называется газ, уравнение состояния которого описывается **уравнением Клапейрона-Менделеева**.

$$pV = \nu RT$$
$$pV = Nk_B T$$

$$R = k_B N_A$$

$$k_B = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$$

$$R \approx 8,314 \text{ Дж / (моль} \cdot \text{К)}$$

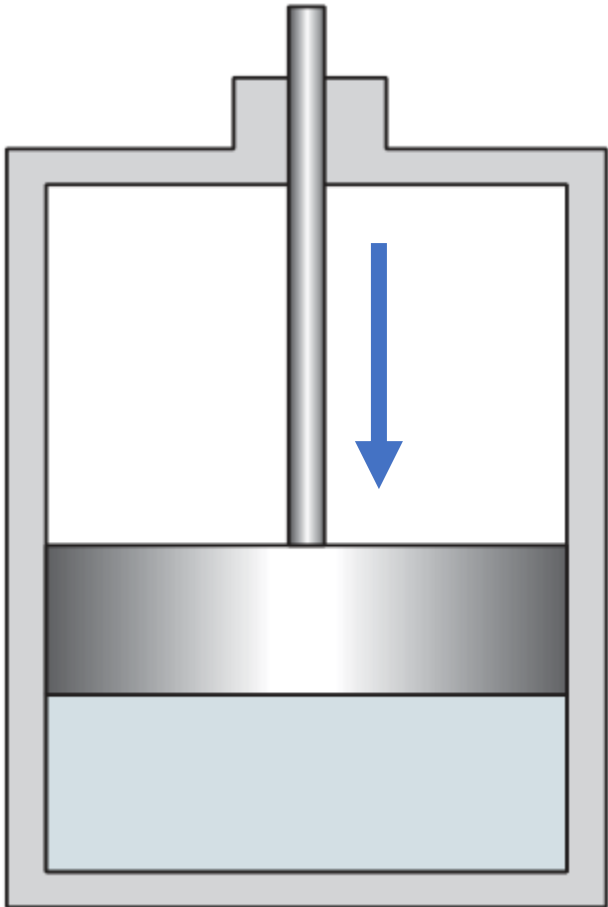
# Термодинамика

- **Задачей термодинамики** является феноменологическое исследование свойств материальных тел, характеризуемых макроскопическими параметрами, на основе общих законов, называемых началами термодинамики, без выяснения микроскопических механизмов изучаемых явлений.
- Любая изолированная термодинамическая система вне зависимости от начального состояния с течением времени придет в равновесное состояние – произойдет релаксация.
- **Изолированная система** – система, не обменивающаяся с окружающей средой ни веществом, ни энергией.

# Термодинамика

- **Термодинамическое равновесие** – состояние системы, не изменяющееся во времени и не сопровождающееся переносом через систему энергии, вещества, заряда, импульса и т.п.
- **Общее начало термодинамики.** Каково бы ни было исходное состояние системы, в конце концов она достигнет равновесного состояния.
- **Нулевое начало термодинамики.** При термодинамическом равновесии все части системы будут иметь одинаковую температуру.

# Равновесные и неравновесные процессы



Будем смещать поршень вниз

- a) Быстро:  
возникнут градиенты параметров системы;  
перенос вещества/импульса/энергии.  
Это **неравновесный** процесс.
- b) (бесконечно) Медленно:  
градиенты малы; явления переноса тоже малы.  
Это **квазиравновесный** (квазистатический)  
процесс, т.е. система проходит через череду  
равновесных состояний.  
Такие процессы **обратимы**.

# Функции состояния и пути

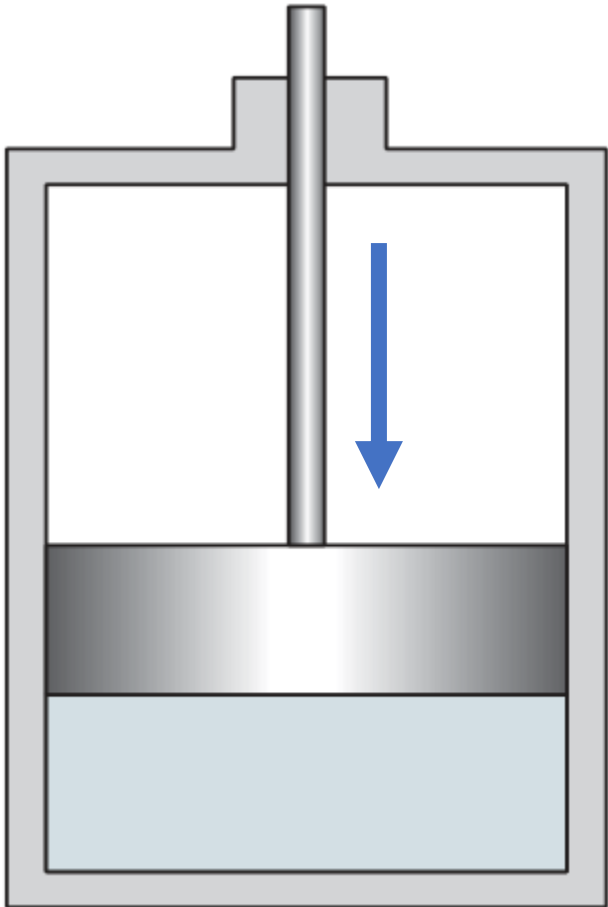
**Функция состояния** – это любая макроскопическая величина, имеющая определенное значение для равновесного состояния системы. Термодинамика работает с функциями состояния.

Изменение величины функции состояния при переходе  $1 \rightarrow 2$  не зависит от пути перехода между этими состояниями.

*Пример:* давление  $p$ , температура  $T$ , плотность  $\rho$ , внутренняя энергия  $U$ , концентрация  $n$ .

Механическая работа  $A$  и теплота  $Q$  — это величины зависящие от процесса или **функции пути**, потому что их значения зависят от конкретного *перехода* (или пути) между двумя состояниями термодинамического равновесия.

# Принцип максимальной работы



При неквазистатическом переходе за поршнем образуется область разрежения, мешающая двигать поршень:  $\delta A' < \delta A_{\text{квазистат}}$ .

Расширение в пустоту:  $\delta A' = 0$ .

**Принцип максимальной работы.**

Термодинамическая система совершает максимальную работу только при квазистатическом переходе.



# Первое начало термодинамики

- **Первое начало термодинамики** основывается на законе сохранения энергии для термодинамических систем. Как известно, механическая энергия изолированной системы сохраняется только в том случае, если отсутствуют диссипативные силы. При наличии таких сил часть механической энергии может переходить в теплоту.
- В мире атомов и молекул диссипативные силы не существуют, а есть только силы межмолекулярного взаимодействия, являющиеся консервативными.  
Это позволяет расширить представление об энергии системы, если к макроскопической энергии тела добавить энергию беспорядочного молекулярного движения (внутреннюю энергию).

# Первое начало термодинамики

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

**Теплота  $\delta Q$**  — мера энергии, переходящей от одного тела к другому в процессе теплопередачи.

**Теплота  $\delta Q$**  — это энергия в форме молекулярного движения, равная изменению внутренней энергии, происходящему без совершения работы.

**Внутренняя энергия  $dU$**  — это энергия хаотического теплового движения: кинетическая энергия движения молекул, потенциальная энергия их взаимодействия, кинетическая энергия движения атомов в молекулах и потенциальная энергия их взаимодействия.

**Элементарная механическая работа сил давления  $\delta A = p dV$**  — это работа, совершаемая системой при бесконечно малом изменении объема  $dV$  против сил внешнего давления

# Первое начало термодинамики

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

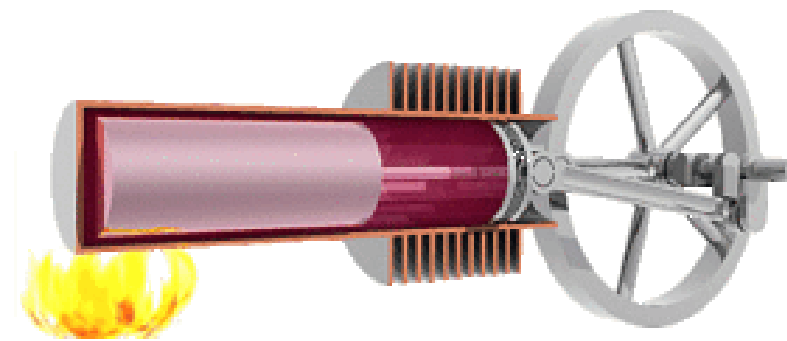
$\delta A > 0$  работа совершается **самой** системой

$\delta A < 0$  работа производится **над** системой

$\delta Q > 0$  система **получает** теплоту

$\delta Q < 0$  система **отдает** теплоту

**Первое начало термодинамики** часто формулируют как невозможность существования вечного двигателя первого рода, который совершал бы работу, не черпая энергию из какого-либо источника.



Двигатель



# Следствия из первого начала термодинамики

1. Невозможность вечного двигателя первого рода.
2. Невозможность возникновения или уничтожения энергии. Энергия может превращаться из одного вида в другой или передаваться от одной системы другой.
3. Внутренняя энергия – функция состояния: система «не помнит» характер изменений при круговом процессе.

При круговом процессе система возвращается в исходное состояние.

Но не окружающая среда:

$\Delta Q = \oint \delta Q$  отнимается у нее;

$\Delta A = \oint p dV$  совершается против внешних сил (или наоборот).

# Уравнения состояния

- **Уравнение состояния (термическое) для жидкостей и газов с фиксированным числом частиц** – это уравнение, которое связывает  $P, V, T$  физически однородной системы, находящийся в состоянии термодинамического равновесия:  $f(P, V, T, N) = 0$

$$pV = Nk_B T$$

- **Уравнение состояния (калорическое)** определяет внутреннюю энергию системы как функцию двух ее параметров:  $U = (N, V, T)$ .

# Внутренняя энергия идеального газа

- Внутренняя энергия идеального газа легко рассчитывается с использованием **теоремы о равнораспределении энергии по степеням свободы.**
- В состоянии термодинамического равновесия кинетическая энергия молекулы, приходящаяся на каждую поступательную и вращательную степень свободы, одинакова и равна  $kT/2$ .
- Внутренняя энергия молекул идеального газа равна сумме энергий теплового движения (поступательного, вращательного и колебательного) всех молекул, энергия каждой из которых  $E = ikT/2$ , где  $i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} + 2i_{\text{колеб}}$  — число степеней свободы молекулы.

$$U = N \frac{ikT}{2} = \frac{M}{\mu} N_A \frac{ikT}{2} = \frac{M}{\mu} i \frac{RT}{2} = \nu \cdot i \frac{RT}{2}$$