

Розділ 2. Молекулярна фізика та термодинаміка

Кількість речовини. Молярна та молекулярна маса

Кількість речовини – це число структурних елементів (молекул, атомів, іонів і т. ін.), що міститься в тілі або системі. Кількість речовини виражається в молях. Моль дорівнює кількості речовини системи, що містить стільки структурних елементів, скільки міститься атомів у вуглеці-12 масою 0,012 кг. $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ – стала Авогадро (число Авогадро), рівне кількості структурних елементів у 1 моль речовини.

$\nu = \frac{N}{N_A} = \frac{m}{M}$ – кількість речовини ν тіла (системи) масою m ; N – число структурних елементів; N_A – стала Авогадро; M – молярна маса речовини.

$\nu = \sum_{i=1}^n \frac{m_i}{M_i}$ – кількість речовини суміші речовин; m_i , M_i – маса і молярна маса i -го компонента суміші.

$n = \frac{N}{V} = \frac{N_A \cdot \rho}{M}$ – концентрація молекул; N – число молекул у системі об'ємом V ; ρ – густина речовини.

Молекулярно-кінетична теорія і швидкості молекул

$p = \frac{2}{3} n \langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle$ – основне рівняння кінетичної теорії газів; $\langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle$ – середня кінетична енергія поступального руху молекули; n – концентрація молекул.

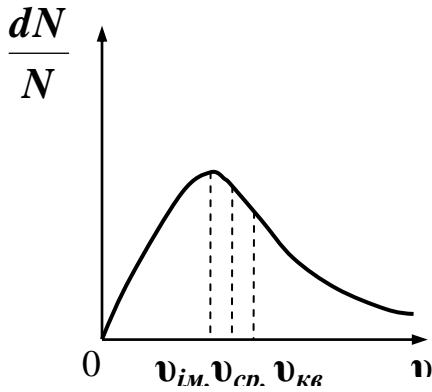
$\langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle = \frac{3}{2} kT$ – середня кінетична енергія поступального руху молекули прямо пропорційна термодинамічній температурі T ідеального газу; $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$ – стала Больцмана.

$\langle \varepsilon \rangle = \frac{i}{2} kT$ – середня повна кінетична енергія молекули; де i – число степенів свободи молекули.

$\langle v_{\text{кв}} \rangle = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$ – середня квадратична швидкість молекул; де m_0 – маса однієї молекули.

$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$ – середня арифметична швидкість молекул.

$v_{\text{ім}} = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$ – найбільш імовірна швидкість.



На рисунку показано, що найбільш імовірна швидкість молекул v_{im} відповідає максимуму кривої їхнього розподілу за абсолютними значеннями швидкостей; між найбільш імовірною v_{im} , середньою арифметичною v_{cp} і середньою квадратичною v_{kv} швидкостями молекул виконуються співвідношення: $v_{im} < v_{cp} < v_{kv}$.

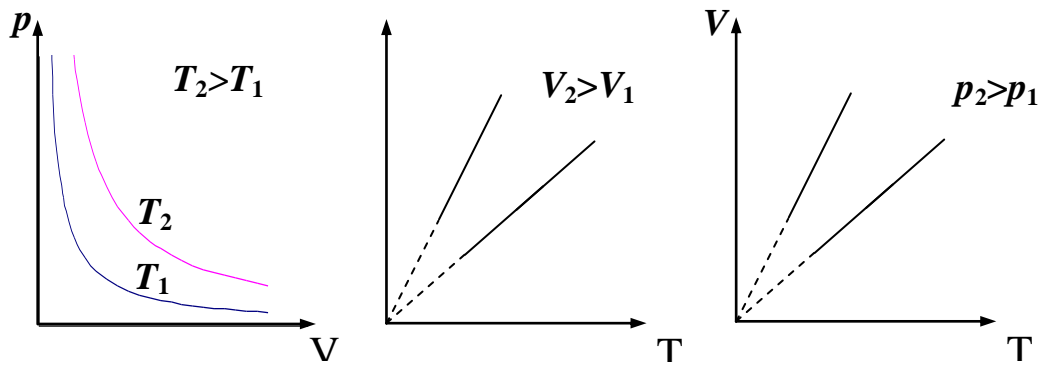
$p = nkT$ – залежність тиску p газу від концентрації молекул та термодинамічної температури T .

$pV = \frac{m}{M}RT$ – рівняння Менделєєва-Клапейрона (рівняння стану ідеального газу); m і M – маса і молярна маса газу; R – молярна газова стала.

$R = kN_A$ – зв'язок молярної газової сталої зі сталими Больцмана і Авогадро.

Закони ідеальних газів

Експериментальні газові закони, наведені нижче, є частинними випадками рівняння Менделєєва-Клапейрона для ізопроцесів. Ізотермічним називається процес, який відбувається при сталій температурі, ізохоричним – при сталому об'ємі, ізобаричним – при сталому тиску.



Графік ізотермічного процесу на p - V - діаграмі – гіпербола, яка називається ізотермою (рис. а); графік ізохоричного процесу на p - T - діаграмі – пряма, яка називається ізохорою (рис. б); графік ізобарного процесу на V - T - діаграмі – пряма, яка називається ізобарою (рис. в).

$pV = const$ – закон Бойля-Маріотта (ізотермічний процес) при $T=const$, $m=const$.

$\frac{V}{T} = const$ – закон Гей-Люссака (ізобарний процес) при $p=const$, $m=const$.

$\frac{p}{T} = \text{const}$ – закон Шарля (ізохорний процес) при $V = \text{const}$, $m = \text{const}$.

$\frac{pV}{T} = \text{const}$ – об'єднаний газовий закон (при $m = \text{const}$).

Суміщі ідеальних газів

$p = \sum_{i=1} p_i$ – закон Дальтона: тиск p суміші газів дорівнює сумі парціальних тисків p_i . Парціальний тиск – це тиск, який створював би цей газ, якщо тільки він один знаходився б у посудині.

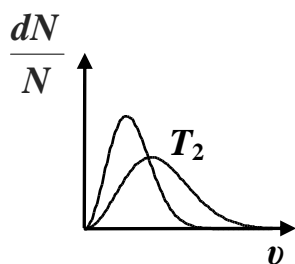
$M = \frac{m_1 + m_2 + \dots + m_n}{\nu_1 + \nu_2 + \dots + \nu_n}$ – молярна маса суміші n газів; m_i – маса i -го компонента суміші.

Елементи статистичної фізики

$n = n_0 e^{-\frac{U}{kT}}$ – розподіл Больцмана (розподіл частинок у силовому полі); n – концентрація частинок з потенціальною енергією U ; n_0 – концентрація частинок у точках поля, де $U=0$; k – стала Больцмана; T – термодинамічна температура; e – основа натуральних логарифмів.

$p = p_0 e^{-\frac{mgz}{kT}}$ – барометрична формула, яка визначає розподіл тиску p , створеного частинками газу масою m , що знаходиться в однорідному полі сил тяжіння; p – тиск в точках із координатою (висотою) z ; p_0 – тиск на рівні, прийнятому за нульовий; g – прискорення вільного падіння.

$dN(v) = Nf(v)dv = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv$ – закон Максвела для розподілу молекул ідеального



газу за швидкостями; $dN(v)$ – число молекул, швидкості яких знаходяться в межах від v до $v+dv$, $F(v)$ – функція розподілу молекул за швидкостями, яка визначає відносне число молекул із загальної кількості N молекул, швидкості яких лежать в інтервалі від v до $v+dv$; m – маса молекули. З підвищенням температури найбільш імовірна швидкість молекул зростає і максимум кривої переміщується праворуч $T_1 < T_2$.

$u = \frac{v}{v_{im}}$ – відносна швидкість, що дорівнює відношенню швидкості v до найімовірнішої швидкості v_{im} .

$dN(u) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} N e^{-u^2} u^2 du$ – закон Максвела для розподілу молекул ідеального газу за відносними швидкостями;

$dN(u)$ – число молекул, відносні швидкості U яких лежать у межах від u до $u+du$; $F(x)$ функція розподілу за значеннями відносних швидкостей.

$\langle z \rangle = \sqrt{2\pi d^2 n} \langle v \rangle$ – середнє число співударів, здійснюваних молекулою газу за одиницю часу; d – ефективний діаметр молекули; n – концентрація молекул; $\langle v \rangle$ – середня арифметична швидкість молекул.

$\langle l \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi d^2 n}}$ – середня довжина вільного пробігу молекул газу.

Явища переносу в газах

Явища переносу об'єднують групу процесів, пов'язаних з неоднорідністю густини, температури, або швидкості впорядкованого переміщення окремих шарів речовини. Вирівнювання неоднорідностей призводить до виникнення явищ переносу – дифузії, внутрішнього тертя або теплопровідності.

$\Delta m = -D \frac{dn}{dx} m_i S \Delta t =$ – закон дифузії Фіка; Δm – маса газу, перенесена внаслідок дифузії через поверхню S за час Δt ;

$= -D \frac{d\rho}{dx} S \Delta t$ D – коефіцієнт дифузії; $\frac{dn}{dx}$ – градієнт концентрації

молекул; m_i – маса i -ої молекули; $\frac{d\rho}{dx}$ – градієнт густини в

напрямі переносу молекул газу.

$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle l \rangle$ – коефіцієнт дифузії; $\langle v \rangle$ – середня швидкість хаотичного руху молекул; $\langle l \rangle$ – середня довжина їхнього вільного пробігу.

$dp = \eta \frac{dv}{dz} S dt$ – імпульс (кількість руху), що переноситься молекулами газу з одного шару в інший за час dt через елемент поверхні

площею S ; η – динамічна в'язкість газу; $\frac{dv}{dz}$ – попереч-

ний градієнт швидкості течії шарів газу.

$\eta = \frac{1}{3} \rho \langle v \rangle \langle l \rangle$ – динамічна в'язкість газу (рідини); ρ – густина; $\langle v \rangle$ – середня швидкість хаотичного руху молекул; $\langle l \rangle$ – середня довжина вільного пробігу молекул.

$\Delta Q = -\lambda \frac{dT}{dx} S \Delta t$ – закон Фур'є для теплопровідності; ΔQ – теплота, що проходить завдяки теплопровідності через переріз площею S за час Δt ; λ – коефіцієнт теплопровідності; $\frac{dT}{dx}$ –

градієнт температури.
 $\lambda = \frac{1}{3} C_V \rho \langle v \rangle \langle l \rangle$ – коефіцієнт теплопровідності газу; C_V – питома теплоємність газу для сталого об'єму; ρ – густина газу; $\langle v \rangle$ – середня арифметична швидкість молекул; $\langle l \rangle$ – середня довжина вільного пробігу молекул.

Внутрішня енергія. Теплота і теплоємність. Робота в термодинаміці

$U = N \langle \epsilon \rangle = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} RT$ – внутрішня енергія ідеального газу; $\langle \epsilon \rangle$ – середня кінетична енергія молекули; N – число молекул газу; m – маса газу, μ – молярна маса.

$Q = cm\Delta T = C_v \Delta T$ – кількість теплоти необхідна для нагрівання тіла на ΔT К; c – питома теплоємність речовини; m – маса тіла; v – кількість речовини.

$c = \frac{\delta Q}{m dT}$ – питома теплоємність речовини є величиною, рівною кількості теплоти, яка необхідна для нагрівання 1 кг речовини на 1 К.

$C_m = \frac{\delta Q}{v dT}$ – молярна теплоємність речовини є величиною, рівною кількості теплоти, яка необхідна для нагрівання 1 моль речовини на 1 К.

$C_m = c\mu$ – зв'язок між молярною C_m та питомою c теплоємностями.

$C_V = \frac{i}{2} R; C_p = \frac{i+2}{2} R$ – молярні теплоємності газу при сталому об'ємі (C_V) і тичку (C_p); i – число ступенів свободи молекули; R – молярна газова стала.

$C_p = C_V + R$ – рівняння Майєра.

$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV$ – загальний вираз для роботи, пов'язаною зі зміною об'єму термодинамічної системи.

$A = p(V_2 - V_1)$ – робота розширення газу при ізобаричному процесі.

$A = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1}$ – робота розширення газу при ізотермічному процесі.

Адіабатичний процес

Адіабатичним називається процес, який відбувається в теплоізолюваній системі без теплообміну з оточуючим середовищем.

У наведених нижче формулах прийняті такі позначення: p_1, V_1, T_1 – тиск, об'єм і температура газу в початковому стані; p_2, V_2, T_2 – тиск, об'єм і температура газу в кінцевому стані;

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma$$

– рівняння Пуассона (рівняння адіабатичного процесу в змінних p і V).

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{i+2}{i}$$

– показник адіабати, якій дорівнює відношенню теплоємності газу при сталому тиску (C_p) до теплоємності при сталому об'ємі (C_v).

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}$$

– зв'язок між початковими і кінцевими значеннями параметрів стану T і V в адіабатичному процесі.

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

– зв'язок між початковими і кінцевими значеннями параметрів стану T і p в адіабатичному процесі.

$$A = \frac{m}{M} \frac{RT_1}{\gamma-1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right]$$

– робота розширення газу при адіабатичному процесі в змінних T і V .

Перший і другий закони термодинаміки

$Q = \Delta U + A$ – перший закон термодинаміки в загальному вигляді; Q – теплота, віддана системі (газу); ΔU – зміна внутрішньої енергії системи; A – робота, виконана системою проти зовнішніх сил.

$Q = \frac{m}{M} C_v \Delta T + \frac{m}{M} R \Delta T$ – перший закон термодинаміки для ізобарного процесу: під час ізобарного процесу кількість теплоти Q , надана газу, йде на його нагрівання (тобто на підвищення внутрішньої енергії ΔU) і на роботу розширення A , що газ здійснює проти сил зовнішнього тиску.

$Q = \Delta U = \frac{m}{M} C_v \Delta T$ – перший закон термодинаміки для ізохоричного процесу.

$Q = A = \frac{m}{M} R T \ln \frac{V_2}{V_1}$ – перший закон термодинаміки для ізотермічного процесу.

$A = -\Delta U = -\frac{m}{M} C_v \Delta T$ – перший закон термодинаміки для адіабатичного процесу.

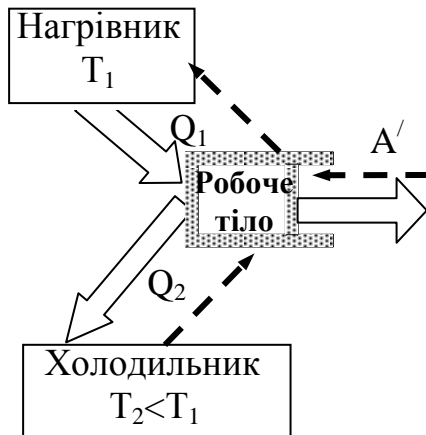
$dS = \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{оберн}}$ – диференціал ентропії (dS) в елементарному оберненому процесі; dQ – нескінченно мала кількість теплоти, надана системі при абсолютній температурі T . Ентропія характеризує степінь необерненості процесу.

$S_2 - S_1 = \int_1^2 \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{оберн}}$ – зміна ентропії в оберненому процесі при переході системи зі стану 1 в стан 2.

$dS \geq \frac{dQ}{T}$ – математичний вираз другого закону термодинаміки (знак рівності відноситься до обернених процесів).

$S = k \ln W$ – зв'язок між ентропією та термодинамічною імовірністю стану W ; k – стала Больцмана.

Теплові машини

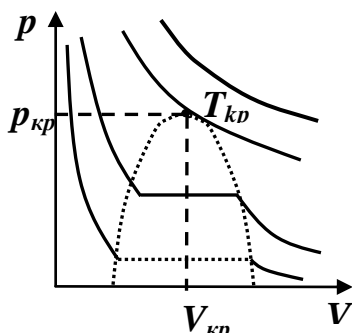


Існує три умови, необхідні для роботи теплового двигуна: а) наявність робочого тіла (пари, газу), яке, нагріваючись при згорянні палива і розширюючись, здатне виконати роботу; б) використання в роботі теплового двигуна колового процесу (циклу); в) наявність нагрівника і холодильника. (Штрих-пунктиром вказаний процес для холодильної машини)

$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ – термічний ККД циклу Карно; Q_1 – теплота, отримана робочим тілом від нагрівника; Q_2 – теплота, віддана робочим тілом холодильнику; T_1 та T_2 – термодинамічні температури нагрівника та холодильника.

Реальні гази

$\left(p + \frac{v^2 a}{V^2} \right) (V - vb) = vRT$ – рівняння Ван-дер-Ваальса для довільної кількості речовини v газу; a і b – сталі Ван-дер-Ваальса (розраховані на один моль газу); V – об'єм, який займає газ у посудині; p – тиск газу.



На рисунку наведені ізотерми реального газу при різних температурах (чим вище температура, тим більше віддалена відповідна ізотерма від початку).

ку координат); пунктирною кривою виділена область співіснування двох фаз – рідини та її насиченої пари.

$$V_{m,кр} = 3b, \quad p_{кр} = \frac{a}{27b^2}, \quad T_{кр} = \frac{8a}{27Rb}$$

– зв'язок критичних параметрів – об'єму, тиску і температури газу – зі сталими Ван-дер-Ваальса a і b .

Властивості рідин

$$\alpha = \frac{F}{l}, \quad \text{або} \quad \alpha = \frac{\Delta E}{\Delta S}$$

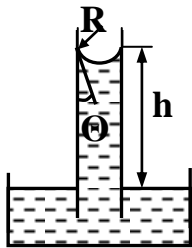
– коефіцієнт поверхневого натягу; F – сила поверхневого натягу, що діє на контур завдовжки l , який обмежує поверхню рідини; ΔE – зміна вільної енергії плівки рідини, пов'язана зі зміною площі ΔS поверхні цієї плівки.

$$p = \alpha \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

– формула Лапласа в загальному випадку; p – тиск, який створюється кривою поверхнею рідини; α – коефіцієнт поверхневого натягу; R_1 і R_2 – радіуси кривизни двох взаємно перпендикулярних перерізів поверхні рідини в даній точці.

$$h = \frac{2\alpha \cos\theta}{\rho g R}$$

– висота піднімання води в капілярі; θ - крайовий кут ($\theta=0$ при повному змочуванні стінок трубки рідиною; $\theta=\pi$ при повному незмочуванні); ρ – густина рідини; g – прискорення вільного падіння; R – радіус каналу трубки.



Капіляри – трубки дуже малого діаметра; при змочуванні рідина піднімається в капілярах, а при незмочуванні – опускається.