

ВВЕДЕНИЕ. ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ. ТЕМПЕРАТУРА

**1. Термодинамическая система.**

Совокупность макроскопических тел, которые могут взаимодействовать между собой и с внешней средой, обмениваясь энергией и веществом. Состояние системы определяется конечным числом макроскопических (термодинамических) параметров: плотностью, удельным объёмом, температурой, давлением, энтропией, концентрацией компонентов .

**2. Термодинамические параметры (параметры состояния).**

Величины, характеризующие макросостояние термодинамической системы. Важнейшими из них являются температура, давление, объём, энтропия, масса, и др. Различают экстенсивные параметры, пропорциональные массе системы, и интенсивные параметры, не зависящие от массы системы. К первым относятся, например, объём, энтропия, масса компонента, электрический заряд, внутренняя энергия и т. д. . Ко второй группе относятся, в частности, давление, температура, концентрация и др.

**3. Термодинамическое равновесие. То же, что состояние термодинамического равновесия, равновесное состояние.**

Состояние термодинамической системы, в котором все параметры системы (температура, давление, электрический потенциал и др.) не изменяются во времени и одинаковы во всех точках системы. При  $T, p$  в системе прекращаются все необратимые процессы, связанные с диссипацией энергии (теплопроводность, диффузия, вязкость), химические реакции и т. д. .

В условиях изоляции от окружающей среды любая термодинамическая система самопроизвольно переходит в состояние  $T, p$ .

Возможны частные варианты  $T, p$ . Например, если система теплоизолирована от среды, то в ней устанавливается тепловое равновесие, характеризующееся равномерным температурным полем по всему объёму системы; при изоляции от механических воздействий в системе устанавливается механическое равновесие и т. д.

**4. Объём.**

В термодинамике физическое свойство системы, характеризующее пространственную распределённость системы.  $O$  — макрофизический аддитивный параметр состояния, совместно с давлением определяющий механическое состояние системы.

Единицей  $O$  в СИ является кубический метр ( $m^3$ ).

**5. Давление.**

Скалярная величина, равная силе, действующей по нормали на единичную площадь поверхности:

$$p = \frac{F_n}{S}$$

Если силы распределены по поверхности неравномерно, то это равенство определяет среднее  $D$  на данную площадку, а  $D$  в каждой точке можно определить следующим образом:

$$p = \frac{dF_n}{dS}.$$

В термодинамике  $D$  является важнейшим параметром состояния термодинамической системы. Равномерность (однородность) поля  $D$  в различных частях системы (тела) служит признаком её равновесного механического состояния.

Единицей  $D$  в СИ является паскаль (Па). 1 Па равен давлению, вызываемому силой 1 Н, действующей распределённо на поверхность площадью  $1 m^2$  по нормали к ней.

При измерении атмосферного  $D$  допускается внесистемная единица  $D$  — мм рт. ст. (1 мм рт. ст. = 133,3 Па).

**6. Плотность.**

Величина  $\rho$ , равная отношению массы  $\Delta m$  рассматриваемого элемента тела к его объёму  $\Delta V$  при стягивании этого объёма к нулю относительно рассматриваемой точки тела:

$$\rho = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\Delta m}{\Delta V} = \frac{dm}{dV},$$

Если тело однородно, то  $\rho = \frac{m}{V}$ . Средняя плотность неоднородного тела определяется по формуле

$$\langle \rho \rangle = \frac{m}{V}, \text{ где } m \text{ — масса тела; } V \text{ — объём тела.}$$

Единицей  $\rho$  в СИ является килограмм на кубический метр (кг/м<sup>3</sup>).

### 7. Манометр.

Устройство (прибор), предназначенное для измерения давления в жидкостях и газах. М., используемые для регистрации абсолютного атмосферного давления, называют барометрами.

### 8. Барометр.

Прибор для измерения атмосферного давления.

### 9. Нулевое начало термодинамики.

Фундаментальный закон термодинамики, согласно которому в любой полностью изолированной от среды макрофизической системе вследствие теплового движения входящих в неё микрочастиц (молекул, атомов, ионов) с течением времени неизбежно устанавливается равновесное состояние.

### 10. Равновесное состояние .

Состояние системы, которое характеризуется постоянством во времени внешних условий, параметров состояния и отсутствием потоков вещества и энергии.

### 11. Абсолютная температура. То же, что термодинамическая температура.

Параметр теплового состояния произвольной равновесной термодинамической системы, характеризующий степень её нагретости. Характеристика интенсивности теплового движения микрочастиц вещества, образующего термодинамически равновесную макросистему, и с точностью до коэффициента пропорциональности совпадает со средней кинетической энергией поступательного движения её молекул, атомов или ионов. В одноатомном газе в условиях термического равновесия А. т.  $T$  и средняя кинетическая энергия  $\langle \epsilon_{\text{пост}} \rangle$  поступательного движения молекулы связаны

соотношением  $T = \frac{2}{3k} \langle \epsilon_{\text{пост}} \rangle$ , где  $k$  — постоянная Больцмана.

Наиболее фундаментальное определение А. т. вытекает из основного уравнения термодинамики.

Согласно этому уравнению, А. т. является частной производной от внутренней энергии  $U$  равновесной системы по энтропии  $S$  при постоянном объёме  $V$  и постоянном числе частиц  $N$  в системе

Для измерений А. т. используются термодинамическая шкала температур и международная температурная шкала.

А. т. входит в число основных единиц СИ. Единицей А. т. в СИ является кельвин (К). На практике А. т. измеряется с помощью различных термометров, привязанных к международной температурной шкале

### 12. Температурная шкала.

Система и средства, обеспечивающие сопоставимость измеренных значений температуры.

Температуру, в отличие от многих макрофизических (термодинамических) параметров, невозможно измерить непосредственно. Её значения всегда определяют по температурному изменению какого-л. удобного для измерений физического свойства вещества. В качестве такого термометрического свойства могут выступать, например, давление газа при фиксированном объёме, электрическое сопротивление металла или полупроводника, тепловое расширение жидкости, давление насыщенного пара, термоэлектродвижущая сила (термоЭДС) металлов и полупроводников, скорость звука и т. д.

### 13. Термометр.

Прибор для измерения температуры посредством контакта с исследуемой средой. В Т. используется зависимость разнообразных свойств веществ и явлений от температуры, например: тепловое расширение жидкостей, газов и твёрдых тел; зависимость давления насыщенных паров от температуры; температурная зависимость электрического сопротивления металлов и полупроводников; зависимость термоЭДС термопар от разности температур и др.

#### 14. Температурная шкала Цельсия То же, что Шкала Цельсия.

Широко распространённая практическая температурная шкала. Начало отсчёта температуры по Т. ш. Ц.  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  совмещено с температурой плавления льда при нормальном атмосферном давлении.

Температурный интервал между температурами таяния льда и кипения воды при нормальном атмосферном давлении разбивается на 100 равных частей, и температура кипения воды равна  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Единица температуры по Т. ш. Ц. совпадает с единицей температуры по абсолютной температурной шкале (шкале Кельвина):  $1\text{ }^{\circ}\text{C} = 1\text{ K}$ .

Переход от температуры  $t$  по Т. ш. Ц. к температуре  $T$  по шкале Кельвина осуществляется по

формуле: 
$$\frac{T}{1\text{ K}} = \frac{t}{1\text{ }^{\circ}\text{C}} + 273.15.$$

#### 15. Абсолютная температурная шкала. То же, что термодинамическая шкала температур, шкала Кельвина.

Температурная шкала, основанная на втором начале термодинамики. В её основу положены особые свойства идеального обратимого термодинамического цикла Карно, состоящего из двух изотерм и двух адиабат. Согласно второму началу термодинамики, для любого вещества (рабочего тела), совершающего цикл Карно, строго справедливо универсальное (не зависящее от свойств вещества)

соотношение: 
$$T = T_0 \frac{Q}{Q_0},$$
 где  $T, T_0$  — термодинамические температуры нагревателя и холодильника,

соответственно;  $Q, Q_0$  — теплота, поступающая от нагревателя, и теплота, отдаваемая холодильнику, соответственно.

#### 16. Кельвин.

Единица термодинамической температуры в СИ;  $1\text{ K} = \frac{1}{273.16}$  части термодинамической

температуры тройной точки воды. К. является основной единицей СИ.

#### 17. Тройная точка воды .

Точка на термодинамической диаграмме состояния, соответствующая равновесному сосуществованию трёх фаз вещества.

Например, вода, лёд и водяной пар одновременно сосуществуют в Т. т. с параметрами  $T_t = 273,16\text{ K}$  ( $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и  $p_t = 611,2\text{ Па}$ . Эта точка выбрана в качестве основной реперной точки при определении масштаба единицы температуры (кельвин, К) в термодинамической шкале температур (шкала Кельвина).

#### 18. Нормальные условия.

Физические условия, определяемые давлением  $p = 101325\text{ Па}$  (760 мм рт. ст.) и температурой  $T = 273,15\text{ K}$  ( $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

#### 19. Идеальный газ.

*В молекулярно-кинетической теории :*

Идеализированная модель реальных газов, в которой:

а) отсутствуют силы взаимодействия между частицами, т. е. частицы не притягиваются и не отталкиваются;

б) взаимодействие частиц происходит только при их соударениях и является упругим;

в) собственный объём частиц газа пренебрежимо мал по сравнению с объёмом газа, т. е. частицы заменяются материальными точками;

г) частицы обладают значительным запасом кинетической энергии и свободно перемещаются внутри предоставленного им объёма.

*В термодинамике.*

Газ, подчиняющийся в состоянии термодинамического равновесия уравнению Менделеева–Клапейрона:

$$pV = \frac{m}{\mu} RT,$$

где  $p, V, m, \mu, T$  — давление, объём, масса, молярная масса и температура газа, соответственно;  $R$  — универсальная газовая постоянная.

## 20. Закон Шарля.

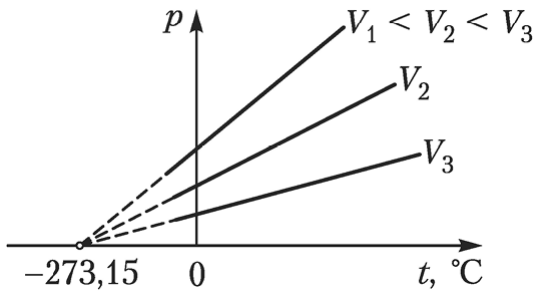
Давление данной массы идеального газа ( $m = \text{const}$ ) при постоянном объеме ( $V = \text{const}$ , изохорный процесс) изменяется линейно с температурой:

$$p = p_0(1 + \alpha_p t),$$

где  $p_0, p$  — давления газа при температурах  $0$  и  $t^\circ\text{C}$ , соответственно;  $\alpha_p$  — температурный коэффициент давления газа при постоянном объеме, одинаковый для всех идеальных газов:

$\alpha_p = \frac{1}{273,15} \text{K}$ . Графики зависимости  $p(T)$  для идеального газа при разных объемах представлены

на рисунке:



Другая формулировка З. Ш.: при постоянных объеме и массе газа отношение давления к термодинамической температуре  $T$  есть величина постоянная:

$$\frac{p}{T} = \text{const}.$$

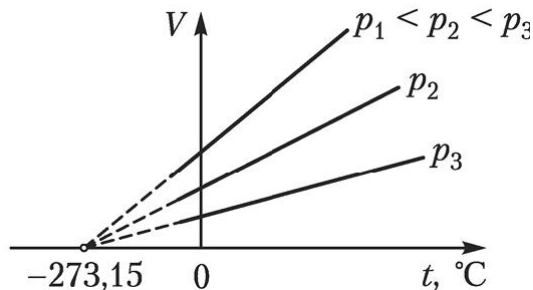
## 21. Закон Гей-Люссака.

Объем данной массы идеального газа ( $m = \text{const}$ ) при постоянном давлении ( $p = \text{const}$ ) изменяется линейно с температурой:

$$V = V_0(1 + \alpha_v t),$$

где  $V_0, V$  — объемы газа при температурах  $0$  и  $t^\circ\text{C}$ , соответственно;  $\alpha_v$  — коэффициент теплового расширения газа при постоянном давлении, одинаковый для всех идеальных газов:  $\alpha_v = \frac{1}{273,15} \text{K}$ .

Графики зависимости  $V(T)$  для идеального газа при разных давлениях представлены на рисунке:



Другая формулировка З. Г.-Л.: при постоянных давлении и массе газа отношение объема к термодинамической температуре  $T$  есть величина постоянная:

$$\frac{V}{T} = \text{const}.$$

## 22. Закон Бойля-Мариотта.

Для данной массы ( $m = \text{const}$ ) идеального газа при постоянной температуре  $T$  произведение объема газа  $V$  на соответствующее ему давление  $p$  — величина постоянная:

$$pV = \text{const}.$$

## 23. Атом

Наименьшая часть химического элемента (микрочастица), являющаяся носителем его свойств. Каждому химическому элементу соответствует определённый ряд А., обозначаемый символом этого химического элемента. А. существуют в свободном состоянии (в газе) и связанном состоянии (в составе молекул в газообразных, жидких и твёрдых телах).

А. состоит из атомного ядра и электронов, образующих электронное облако вокруг ядра. Ядро состоит из протонов и нейтронов. Ядро имеет положительный электрический заряд. Число электронов в А. равно числу протонов в ядре, поэтому А. в целом электронейтрален.

Размеры А. определяются размерами электронного облака, которое не имеет строго определённых границ. Линейные размеры А. порядка  $10^{-10}$  м, а ядра — порядка  $10^{-14}$ – $10^{-15}$  м. Масса ядра значительно больше массы электронов (в ядре сосредоточено почти 99,97% массы атома), поэтому масса А. практически равна массе ядра. Благодаря малым размерам и большой массе ядро можно приближённо считать точечным и покоящимся в центре масс А. Электроны притягиваются к ядру электростатическими силами и движутся вокруг него. А. можно рассматривать как систему электронов, движущихся вокруг неподвижного притягивающего центра. Электрон в атоме обнаруживает волновые свойства. Это проявляется в том, что электрон не локализован в определённой точке, а как бы размазан по некоторому объёму. Электрон можно обнаружить с разной вероятностью в разных точках этого объёма. Такой объём можно рассматривать как облако с различной плотностью заряда в разных точках, а плотность заряда принять пропорциональной вероятности нахождения электрона в этом месте. Такое облако называют электронным облаком. Условной орбитой электрона в атоме называется геометрическое место точек, в которых с наибольшей вероятностью можно обнаружить электрон.

#### 24. Атомная единица массы (а.е.м.) .

Внесистемная единица массы; 1 а. е. м. равна 1/12 массы атома изотопа углерода  $^{12}\text{C}$  .

1 а. е. м. =  $1,66 \cdot 10^{-27}$  кг. Используется для более наглядного выражения массы молекул, атомов, атомных ядер и элементарных частиц.

#### 25. Молекула.

Наименьшая часть вещества — микрочастица, являющаяся носителем его основных химических и физических свойств и способная к самостоятельному существованию. М. состоит из различных или одинаковых атомов, соединённых в одно целое химическими связями. Число атомов в молекуле может изменяться от двух до многих сотен и тысяч. Размеры молекул возрастают с увеличением числа входящих в них атомов и составляют от нескольких ангстрем (1ангстрем =  $10^{-10}$  м) до тысяч ангстрем ( $10^{-7}$  м). Молекула представляет собой электрически нейтральную систему. Отдавая или присоединяя электроны, молекула превращается в положительный или отрицательный молекулярный ион.

#### 26. Молекулярная масса. Относительная масса молекулы

Масса молекулы, выраженная в атомных единицах массы.

#### 27. Моль.

Единица количества вещества в СИ; 1 моль равен количеству вещества системы, содержащей столько же структурных элементов, сколько содержится атомов образце изотопа углерода-12 ( $^{12}\text{C}$ ) массой 0,012 кг. М. является *основной единицей* СИ. В соответствии с законом Авогадро 1 моль любого идеального газа при нормальных условиях занимает объём 22,414 литра. Число молекул в одном моле называется числом Авогадро.

#### 28. Молярная масса вещества.

Величина, равная массе одного моля вещества. М. м. связана с числом Авогадро  $N_A$  и массой  $m_0$  одного структурного элемента (молекулы, атома, иона) соотношением:  $\mu = m_0 N_A$  . . Единицей М. м. в СИ является килограмм на моль (кг/моль).

#### 29. Количество вещества.

Величина, определяемая отношением числа специфических структурных элементов  $N$  (молекул, атомов или ионов), из которых состоит данное вещество, к числу Авогадро  $N_A$ :

$$\nu = \frac{N}{N_A}.$$

К. в. может быть вычислено как отношение массы данного вещества к его молярной массе:  $\nu = \frac{m}{\mu}$ .

Единицей К. в. в СИ является моль (моль).

### 30. Закон Авогадро.

В равных объёмах  $V$  различных по химическому составу идеальных газов при одинаковых значениях температуры  $T$  и давления  $p$  содержится одинаковое число молекул.

3. А. доказывается в рамках молекулярно-кинетической теории газов. Согласно этой теории число

молекул  $N$  в объёме  $V$ :  $N = \frac{pV}{kT}$  где  $k$  — постоянная Больцмана.

### 31. Закон Дальтона для парциальных давлений.

Давление смеси химически не взаимодействующих идеальных газов равно сумме парциальных давлений. Парциальное давление — это давление, которое имел бы газ, входящий в состав газовой смеси, если бы он один занимал весь объём.

### 32. Число Авогадро.

Числовое значение постоянной Авогадро  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>. Оно равно числу атомов, молекул, ионов или других частиц, содержащихся в моле вещества..

### 33. Универсальная газовая постоянная

Универсальная физическая постоянная  $R$ , входящая в уравнение состояния идеального газа.

В СИ числовое значение У. г. п.  $R = 8,31$  Дж/(моль·К).

По своему физическому смыслу У. г. п. совпадает с работой расширения при постоянном давлении, которую производит один моль идеального газа при нагревании на один кельвин.

У. г. п. равна произведению постоянной Больцмана на число Авогадро.

В соответствии с уравнением Майера У. г. п. совпадает с разностью между изобарной и изохорной молярными теплоёмкостями идеального газа.

### 34. Уравнение состояния идеального газа. То же, что уравнение Клапейрона-Менделеева.

Уравнение, связывающее между собой давление  $p$ , объём  $V$  и термодинамическую температуру  $T$  идеального газа:

$$pV = \frac{m}{\mu} RT,$$

где  $m$  — масса газа;  $\mu$  — молярная масса газа;  $R$  — универсальная газовая постоянная.

## МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА.

### 35. Молекулярная физика.

Раздел физики, в котором изучаются макрофизические свойства тел на основе анализа движения и взаимодействия микрочастиц, составляющих тела.

### 36. Молекулярно-кинетическая теория, постулаты.

Раздел физики, в котором строение и свойства макроскопических тел объясняются хаотическим движением и взаимодействием атомов, молекул и ионов, из которых состоят эти тела. Основу М. к. т. составляют три постулата, которые полностью подтверждены многочисленными опытами и успешно используются при теоретическом обосновании разнообразных физических явлений:

*Первый постулат:* все тела состоят из микрочастиц — молекул, атомов и ионов, которые, в свою очередь, состоят из ещё более мелких элементарных частиц.

*Второй постулат:* атомы, молекулы и ионы внутри тела находятся в непрерывном хаотическом (тепловом) движении.

*Третий постулат:* между микрочастицами любого тела существует совокупность потенциальных (консервативных) сил взаимодействия, которые могут быть как силами притяжения, так и силами отталкивания.

### 37. Различия в характере теплового движения молекул в газах, жидкостях и твердых телах

Величиной, определяющей в каком состоянии находится вещество является соотношение между энергией межмолекулярного взаимодействия и средней кинетической энергией теплового движения молекул. В жидком состоянии эти энергии близки между собой. В кристаллах энергия теплового движения микрочастиц (узлов решётки) значительно меньше энергии их взаимодействия, а в газах,

наоборот, энергия теплового движения значительно больше потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия. В связи с этим структура твердых кристаллических тел характеризуется высокой степенью упорядоченности расположения атомов (молекул) — атомы (молекулы) расположены в узлах кристаллической решетки и совершают колебательные движения вблизи своих положений равновесия. В жидкости силы молекулярного притяжения не дают разойтись молекулам на большое расстояние, но недостаточны для образования устойчивой пространственной решетки, поэтому жидкость, в отличие от кристалла, не способна поддерживать определенную форму. Движение молекулы в жидкости можно рассматривать как комбинацию колебания вблизи локального положения равновесия и перескоков в новое положение равновесия. Для молекул в газах характерно полностью хаотическое движение во всём объёме сосуда.

### 38. Концентрация частиц (молекул).

Величина, равная отношению числа частиц к объёму всей системы:

$$n = \frac{N}{V}$$

Единицей К. ч. в СИ является метр в минус третьей степени ( $\text{м}^{-3}$ ).

### 39. Постоянная Больцмана.

Физическая константа, входящая во многие уравнения и законы физики и равная отношению газовой

постоянной  $R$  к числу Авогадро  $N_A$ :  $k = \frac{R}{N_A}$ .

В СИ числовое значение П. Б.:  $k \approx 1,3 \cdot 10^{-23}$  Дж/К.

### 40. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеальных газов.

Уравнение, связывающее давление  $p$  идеального газа с кинетической энергией поступательного теплового движения молекул:

$$p = \frac{2}{3} n \langle \varepsilon_{\text{кин}}^{\text{пост}} \rangle,$$

где  $n$  — концентрация молекул;  $\langle \varepsilon_{\text{кин}}^{\text{пост}} \rangle = \frac{m_0 V_{\text{кв}}^2}{2}$  — средняя кинетическая энергия поступательного движения одной молекулы (здесь  $m_0$  — масса одной молекулы;  $V_{\text{кв}}$  — средняя квадратичная скорость молекул).

### 41. Молекулярно-кинетическая интерпретация температуры.

Согласно одному из основных выводов молекулярно-кинетической теории термодинамическая температура  $T$  любого малого макрообъёма вещества однозначно связана со средней кинетической энергией  $\langle \varepsilon_{1\text{ст.св}} \rangle$ , которая приходится на одну степень свободы любой из входящих в этот

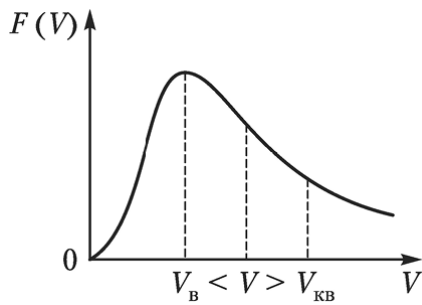
макрообъём микрочастиц:  $\langle \varepsilon_{1\text{ст.св}} \rangle = \frac{1}{2} kT$ , где  $k$  — постоянная Больцмана.

### 42. Распределение Максвелла.

Тоже, что функция распределения молекул по модулю скорости. Функция  $F(V)$  распределения молекул в равновесном идеальном газе по модулям скоростей, т. е. плотность вероятности того, что модули скоростей лежат в интервале от  $V$  до  $V + dV$ :

$$F(V) = 4\pi V^2 \left( \frac{m_0}{2\pi kT} \right) \exp\left( -\frac{m_0 V^2}{2kT} \right)$$

где  $m_0$  — масса молекулы;  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — абсолютная температура. График этой функции имеет вид



Площадь под графиком этой функции равна единице:  $\int_0^{\infty} F(V) dV = 1$  (условие нормировки для плотности вероятности). При возрастании температуры максимум функции Р. М. смещается в сторону более высоких скоростей, при этом высота максимума понижается. Эта функция достигает максимума при наиболее вероятной скорости  $V_B = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}}$ , среднее арифметическое значение модуля скорости молекул, найденное с помощью Р.М.:  $\langle V \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}}$ , среднее квадратичное значение скорости —  $V_{\text{КВ}} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}}$ .

Р. М. выполняется не только для идеальных газов, но также для реальных газов и даже жидкостей.

#### 43. Наиболее вероятная скорость.

Скорость поступательного теплового движения молекул (атомов), соответствующая максимуму функции распределения молекул по модулям скоростей. В соответствии с распределением Максвелла Н. в. с.  $V_B$  идеального газа в условиях термодинамического равновесия связана с абсолютной температурой  $T$  соотношением

$$V_B = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}},$$

где  $k$  — постоянная Больцмана;  $m_0$  — масса молекулы газа;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $\mu$  — молярная масса.

#### 44. Средняя арифметическая скорость молекул

Статистическая величина  $\langle V \rangle$ , характеризующая среднюю скорость теплового движения молекул газа:

$$\langle V \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N V_i,$$

где  $V_i$  — скорость  $i$ -той молекулы;  $N$  — количество молекул.

Если известна функция распределения молекул по скоростям  $F(V)$ , то С. а. с. м. вычисляется по формуле

$$\langle V \rangle = \int_0^{\infty} VF(V) dV.$$

У идеального газа, молекулы которого подчиняются распределению Максвелла, С. а. с. м. зависит только от термодинамической температуры  $T$  газа, массы  $m_0$  его молекулы и связана с ними соотношением

$$\langle V \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}$$



где  $k$  — постоянная Больцмана;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $\mu$  — молярная масса. При нормальных условиях ( $T = 273$  К) С. а. с. м. азота  $\langle V \rangle$  составляет около 450 м/с.

#### 45. Средняя квадратичная скорость молекул

Статистическая величина, характеризующая среднее значение квадрата скорости хаотического теплового движения молекул газа:

$$V_{\text{кв}} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N V_i^2},$$

где  $V_i$  — скорость  $i$ -той молекулы;  $N$  — количество молекул.

Если известна функция распределения молекул по скоростям  $F(V)$ , то С. к. с. м. вычисляется по формуле

$$V_{\text{кв}} = \sqrt{\int_0^{\infty} V^2 F(V) dV}.$$

У идеального газа, молекулы которого подчиняются распределению Максвелла, С. к. с. м. зависит только от термодинамической температуры  $T$  газа, массы  $m_0$  его молекулы и связана с ними соотношением

$$V_{\text{кв}} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}$$

где  $k$  — постоянная Больцмана;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $\mu$  — молярная масса.

При нормальных условиях ( $T = 273$  К) С. к. с. м. молекул азота составляет около 490 м/с.

#### 46. Распределение Больцмана

Формула, описывающая зависимость концентрации частиц (молекул)  $n(\vec{r})$  идеального газа от координат (радиус-вектора  $\vec{r}$ ) если газ находится во внешнем потенциальном поле:

$$n(\vec{r}) = n_0 \exp\left(-\frac{U(\vec{r})}{kT}\right)$$

где  $U(\vec{r})$  — потенциальная энергия частицы в точке пространства с радиус-вектором  $\vec{r}$ ;  $n_0$  — концентрация частиц системы в той точке пространства, где потенциальная энергия молекул  $U$  принята равной нулю;  $T$  — термодинамическая температура;  $k$  — постоянная Больцмана.

Из Р.Б. молекул в поле силы тяжести следует барометрическая формула. Во вращающемся сосуде (центрифуге) центробежные силы образуют осесимметричное потенциальное поле, энергия которого зависит от угловой скорости вращения и может быть очень большой. Это позволяет использовать центрифугу для разделения компонентов газовой смеси даже со слабо отличающимися по массе молекулами.

#### 47. Барометрическая формула.

Формула, отражающая зависимость давления равновесной изотермической атмосферы  $p$  от высоты  $h$ ,

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{\mu gh}{RT}\right),$$

где  $p_0$  — давление на уровне океана ( $h = 0$ );  $\mu$  — молярная масса воздуха,  $\mu = 28,9$  кг/кмоль;  $g$  — ускорение свободного падения;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — термодинамическая температура. Согласно Б. ф., давление  $p$  воздуха по мере подъёма над уровнем океана на высоту  $h$  уменьшается по экспоненциальному закону. Б. ф. следует считать справедливой лишь приближённо, т. к. атмосфера не является изотермической. Б. ф. широко используется в авиации для определения высоты полёта. Проградуированные в значениях высоты барометры называют альтиметрами. При точных измерениях их снабжают устройствами, учитывающими поправки на неизотермичность атмосферы и др. факторы.

#### 48. Термодинамика.

Наука о наиболее общих свойствах макроскопических физических систем, находящихся в состоянии термодинамического равновесия, а также о процессах перехода между этими состояниями. Т. в своей основе является феноменологической наукой, опирающейся на фундаментальные опытные законы (начала), не связанные с конкретной природой и структурой веществ и их систем. Поэтому все основополагающие соотношения и выводы Т. являются строгими и универсальными. Обоснование законов Т., их связь с законами движения отдельных частиц, из которых состоят тела, даётся статистической физикой.

Основу Т. образуют три начала (закона).

*Первое начало термодинамики* представляет наиболее общую формулировку закона сохранения энергии.

*Второе начало термодинамики* вводит в рассмотрение понятие об энтропии, определяет направленность природных (необратимых) процессов.

*Третье начало термодинамики* отражает факт исчезновения энтропии и процессов теплообмена вблизи абсолютного нуля температур.

#### 49. Неравновесное состояние.

Состояние системы, выведенной из термодинамического равновесия. В условиях Н. с. в системе происходят необратимые процессы, которые стремятся вернуть её в исходное равновесное состояние, если нет препятствующих этому факторов, таких как: подвод или отвод энергии, изменение массы вещества системы.

#### 50. Равновесный (квазистатический) процесс.

В термодинамике — процесс перехода термодинамической системы из одного равновесного состояния в другое таким образом, что все промежуточные состояния можно считать равновесными. Все Р. п. являются обратимыми процессами.

#### 51. Неравновесный процесс.

Макрофизический процесс, который происходит в системе, находящейся в неравновесном состоянии. Примером может служить Н. п. теплообмена в изолированной системе с неравномерным температурным полем. Все Н. п. являются необратимыми процессами.

#### 52. Необратимый процесс.

Физический процесс, который может самопроизвольно протекать только в одном определённом направлении. К группе Н. п. относятся: диффузия, внутреннее трение и теплопроводность. Все Н. п. являются неравновесными процессами. Систему, в которой произошёл Н. п., нельзя вернуть в исходное состояние без изменений в окружающей среде.

В замкнутых системах Н. п. всегда сопровождается увеличением энтропии.

#### 53. Изопроцессы.

Семейство термодинамических процессов, в которых остаётся постоянным один из параметров состояния или одна из функций состояния. Примеры изопроцессов: изотермический процесс, изохорный процесс, изоэнтروпийный (обратимый адиабатный) процесс, политропный процесс.

#### 54. Изобарный процесс. То же, что **изобарический процесс**

Термодинамический процесс, происходящий при постоянном внешнем давлении ( $p = \text{const}$ ). И. п. на термодинамической диаграмме состояний изображается изобарой. Простейшими примерами И. п. являются нагревание воды в открытом сосуде, расширение газа в цилиндре в условиях нагрева при свободно движущемся поршне. В обоих случаях давление сохраняется равным атмосферному. У идеального газа в И. п. давление  $p$  изменяется, согласно закону Гей-Люссака.

#### 55. Изохорный процесс. То же, что **изохорический процесс**

Термодинамический процесс, происходящий при постоянном объёме ( $V = \text{const}$ ). И. п. на термодинамической диаграмме состояния изображается изохорой. Для реализации И. п. в газах и жидкостях ими заполняют прочный герметичный сосуд, не изменяющий своего объёма. В И. п. система не совершает работы расширения, изменение её внутренней энергии происходит только за счёт поглощения или выделения теплоты, сопровождаемых изменением давления и температуры. У идеального газа в И. п. давление  $p$  изменяется, согласно закону Шарля.

#### 56. Изотермический процесс.

Термодинамический процесс, происходящий при постоянной температуре ( $T = \text{const}$ ). И. п. на термодинамических *диаграммах состояния* изображается изотермой. Реализация И. п. обычно

производится в термостатах — специальных устройствах, обладающих большой теплоёмкостью и обеспечивающих хороший тепловой контакт с исследуемой системой. К И. п. относятся, например, процессы кипения воды и плавления льда при постоянном давлении (в частности, в открытой атмосфере). В идеальном газе И. п. подчиняется закону Бойля–Мариотта.

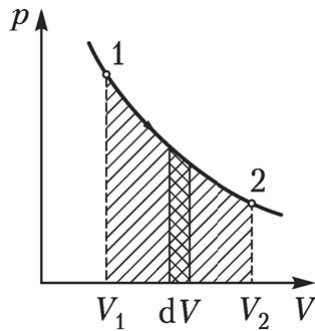
### 57. Работа расширения.

Работа, совершаемая термодинамической системой над средой в процессе расширения. Понятие Р. р. является обобщением понятия работы силы в механике. Р. р. является функцией процесса, т.е. зависит от особенностей процесса перехода.

Элементарная работа расширения системы  $\delta A$  (например, при расширении газа в цилиндре двигателя) определяется как произведение давления  $p$  и элементарного изменения объёма  $dV$  системы:

$$\delta A = p dV, \text{ полная Р. р. при квазистатическом изменении объёма от } V_1 \text{ до } V_2: A = \int_{V_1}^{V_2} p dV, \text{ т.е. равна}$$

площади под графиком  $p(V)$ :



Примеры: Работа идеального газа

— в изохорном процессе  $A = 0$ ,

— в изобарном процессе  $A = p(V_2 - V_1)$ , где  $p$  — давление,  $V_1, V_2$  — объём газа в начале и в конце процесса;

— в изотермическом процессе  $A = p_1 V_1 \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) = \frac{m}{\mu} RT \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$ , где  $p_1$  — давление в начале

процесса,  $m$  — масса газа,  $\mu$  — его молярная масса,  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — термодинамическая температура;

— в адиабатном процессе  $A = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left( 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right)$ ,  $\gamma$  — показатель адиабаты.

### 58. Теплота. Калория.

Особая форма обмена внутренней (тепловой) энергией между системой и окружающей средой, обусловленная хаотическим (тепловым) движением микрочастиц (молекул, атомов, фотонов и др.) и не сопровождающаяся направленным макропереносом вещества. Интенсивность теплового движения микрочастиц непосредственно связана с температурой вещества. Процесс обмена энергией осуществляется на микроуровне, как результат взаимодействия микрочастиц. При появлении температурного градиента в веществе микрочастицы в результате своего взаимодействия начинают интенсивно обмениваться избыточной энергией хаотического движения, возникшей вследствие температурного перепада, не вовлекаясь в направленное перемещение. Иными словами, Т. есть форма непосредственного направленного макрообмена энергией хаотического движения микрочастиц, проявляющегося при возникновении малейшего перепада температуры между различными участками системы или между системой и средой.

В термодинамике Т. принято считать положительной, если система получает энергию от среды.

Наряду с работой

Является функцией процесса.

Единицей  $T$  в СИ является джоуль (Дж). Внесистемной, устаревшей единицей  $T$  является калория (1 кал = 4,1868 Дж).

### 59. Внутренняя энергия термодинамической системы.

Энергия, определяющая внутреннее энергетическое состояние тела (системы).

В. э. является частью полной энергии тела (системы). В неё входят все формы энергии, которыми обладает тело, за исключением кинетической энергии механического движения тела как целого и потенциальной энергии тела во внешних полях.

В общем случае в состав В. э. тела (макросистемы) входят: кинетическая энергия теплового движения микрочастиц (атомов, молекул, ионов), потенциальная энергия взаимодействия микрочастиц, энергия химических связей атомов в молекулах, энергия электронных оболочек атомов и внутриядерная энергия атомов. В теоретические соотношения термодинамики входит не вся В. э., а лишь её изменение в том или ином конкретном процессе. Поэтому во многих термодинамических процессах в составе В. э. достаточно учитывать только кинетическую энергию теплового движения молекул вещества и потенциальную энергию их взаимодействия, т. к. изменением других её составляющих обычно можно пренебречь.

В. э. не связана с особенностями процесса, а целиком зависит от внутреннего состояния системы, например, у однородной системы — от значений её объёма и температуры. В произвольном процессе изменение В. э. определяется лишь разностью её значений в конечном и начальном равновесных состояниях. В любом замкнутом (круговом) процессе, при котором система возвращается в исходное равновесное состояние, результирующее изменение В. э. системы оказывается равным нулю.

### 60. Число степеней свободы молекулы.

Число степеней свободы — минимальное количество независимых переменных, необходимых для полного описания состояния молекулы.

Если молекулу, состоящую из  $n$  атомов, рассматривать как систему из  $n$  материальных точек со связями, то такая молекула имеет степеней свободы:

- всего (общее количество координат атомов) —  $3n$ , из них:
- поступательных (количество координат центра масс) — 3,
- вращательных (количество независимых углов, задающих ориентацию) — 2 (линейная молекула) или 3 (нелинейная молекула),
- колебательных (количество независимых связей) —  $3n - 5$  (линейная молекула) или  $3n - 6$  (нелинейная молекула).

— В классической механике каждой степени свободы соответствует свой независимый вклад в кинетическую энергию молекулы, а каждой колебательной степени свободы еще и вклад в потенциальную энергию молекулы

### 61. Теорема о равнораспределении энергии по степеням свободы молекулы.

Теорема, согласно которой в состоянии равновесия кинетическая энергия теплового движения распределяется в веществе статистически равномерно по всем степеням свободы молекул независимо от их сорта, причём на каждую степень свободы поступательного, вращательного и колебательного

движения молекулы в среднем приходится кинетическая энергия, равная  $\frac{1}{2}kT$ , где  $k$  — постоянная

Больцмана;  $T$  — термодинамическая температура вещества. На каждую колебательную степень свободы приходится еще и средняя потенциальная энергия, которая при гармонических колебаниях

равна кинетической, т. е. также равна  $\frac{1}{2}kT$ .

### 62. Средняя энергия молекулы.

Статистическая величина, характеризующая среднее значение кинетической энергии хаотического теплового движения и внутренней потенциальной энергии отдельной молекулы в газе. В соответствии с теоремой о равном распределении энергии по степеням свободы молекулы и в предположении, что колебания атомов в молекуле происходят по гармоническому закону, С. э. м. подчиняется соотношению

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{i}{2} kT,$$

где  $i$  — сумма числа поступательных, вращательных и удвоенного числа колебательных степеней свободы молекулы;  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — термодинамическая температура.

### 63. Внутренняя энергия идеального газа.

В. э.  $U$  идеального газа состоит только из кинетической энергии теплового движения молекул и в состоянии термодинамического равновесия:

$$U = \frac{i}{2} NkT = \frac{i}{2} \nu RT,$$

где  $i$  — сумма числа поступательных, вращательных и удвоенного числа колебательных степеней свободы молекулы;  $N$  — число микрочастиц (молекул или атомов), из которых состоит идеальный газ;  $k$  — постоянная Больцмана;  $\nu$  — количество вещества газа (число молей);  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — термодинамическая.

### 64. Функция процесса.

Величина, непосредственно зависящая от термодинамического процесса и проявляющаяся только тогда, когда система в результате взаимодействия со средой изменяет один или несколько своих параметров состояния.

Примеры: работа расширения  $A$  и теплота  $Q$ , количество которых зависит от вида процесса.

### 65. Функция состояния.

Величина, значение которой полностью определяется термодинамическим состоянием системы.

Примеры: внутренняя энергия, энтропия.

### 66. Первое начало термодинамики. Первый закон термодинамики

П. н. т. представляет собой закон сохранения и превращения энергии в тех системах, где существенную роль играют тепловые процессы. Согласно П. н. т., подводимая к системе энергия в форме теплоты  $Q$  расходуется на работу  $A$  системы над средой и на приращение внутренней энергии  $\Delta U$  системы:

$$Q = \Delta U + A.$$

В этой формуле  $Q$  и  $A$  — являются мерами различных форм обмена энергией между системой и средой. Они являются функциями термодинамического процесса, в котором участвует система, тогда как внутренняя энергия  $U$  — функция термодинамического состояния системы.

На бесконечно малом (элементарном) участке термодинамического процесса уравнение П. н. т. записывается в виде.

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

где  $\delta Q$  — элементарная (малая) теплота, поглощённая системой на рассматриваемом участке процесса;  $dU$  — бесконечно малое приращение (изменение) внутренней энергии системы на этом участке;  $\delta A$  — элементарная (малая) работа, совершённая системой на участке.

Для элементарной теплоты  $\delta Q$  в равновесных процессах справедливо выражение:  $\delta Q = TdS$ , где  $T$  — абсолютная температура;  $dS$  — бесконечно малое приращение (изменение) энтропии  $S$  системы.

### 67. Теплоемкость тела.

$T$ . на элементарном участке термодинамического процесса называется величина  $C$ , равную отношению элементарного количества поглощённой или отданной телом теплоты  $\delta Q$  к изменению температуры  $dT$  тела на этом участке:

$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

Если  $T$ . относится к единице массы или к единице количества (молю) вещества, то её соответственно называют удельной или молярной  $T$ .

Из определения  $T$ . следует, что она является функцией термодинамического процесса, в котором участвует тело.

Единицей  $T$ . в СИ является джоуль на кельвин (Дж/К).

### 68. Удельная теплоёмкость.

Величина, равная теплоёмкости единицы массы вещества. Если масса вещества  $m$  при сообщении теплоты  $\delta Q$  изменяет свою температуру на  $dT$ , удельная теплоемкость определяется формулой

$$c = \frac{\delta Q}{m dT}$$

У. т. зависит от характера термодинамического процесса, в котором участвует вещество.

Примеры :

У. т. в изобарном процессе  $c_p$  (удельная изобарная теплоёмкость). Для идеального газа  $c_p = \frac{i+2}{2} \frac{R}{\mu}$

где  $i$  — сумма числа поступательных, вращательных и удвоенного числа колебательных степеней свободы молекулы газа;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $\mu$  — молярная масса.

У. т. при в изохорном процессе  $c_V$  (удельная изохорная теплоёмкость). Для идеального газа

$$c_V = \frac{i}{2} \frac{R}{\mu}$$

### 69. Молярная теплоемкость. Молярная теплоёмкость.

Величина, равная теплоёмкости одного моля вещества. Если количество вещества  $\nu$  при сообщении теплоты  $\delta Q$  изменяет свою температуру на  $dT$ , М. т. определяется формулой

$$C_\mu = \frac{\delta Q}{\nu dT}$$

М. т. зависит от характера термодинамических процессов, в которых участвует вещество. Примеры: молярная изохорная теплоемкость  $C_{\mu V}$  и молярная изобарная теплоёмкость  $C_{\mu p}$ .

Для идеального газа эти теплоемкости выражаются через число степеней свободы:

$C_{\mu V} = \frac{i}{2} R$ ,  $C_{\mu p} = \frac{i+2}{2} R$ , где  $i$  — сумма числа поступательных, вращательных и удвоенного числа

колебательных степеней свободы молекулы газа;  $R$  — универсальная газовая постоянная.

Разность молярных изобарной и изохорной теплоемкостей равна универсальной газовой постоянной (уравнение Майера):

$$C_{\mu p} - C_{\mu V} = R$$

Единицей М. т. в СИ является джоуль на моль-кельвин (Дж/(моль·К)).

### 70. Адиабатически изолированная система. То же, что Адиабатная система.

Термодинамическая система, полностью теплоизолированная от окружающей среды адиабатной оболочкой. **А. с.** не способна участвовать в теплообмене со средой.

Система может быть адиабатной и без наличия специальной адиабатной оболочки. В частности, если система участвует в очень быстро протекающих процессах, то она не успевает обмениваться теплом с окружающей средой и без специальных мер тепловой защиты.

### 71. Адиабатный процесс. То же, что адиабатический процесс.

Термодинамический процесс, в котором система не имеет теплообмена с окружающей средой. **А. п.** обычно реализуется в системах, окружённых адиабатной оболочкой, но его удаётся получить и при отсутствии такой оболочки. Для этого вполне достаточно, чтобы процесс протекал очень быстро, т. к. при прочих равных условиях обмен энергией в форме теплоты непосредственно связан с длительностью процесса. Например, процесс резкого сжатия газа оказывается близким к **А. п.** и сопровождается интенсивным разогревом. В свою очередь, очень быстрое расширение газа приводит к его значительному охлаждению.

### 72. Уравнение адиабатического процесса для идеального газа.

В координатах  $p, V$  (давление и объём):  $pV^\gamma = \text{const}$  ;

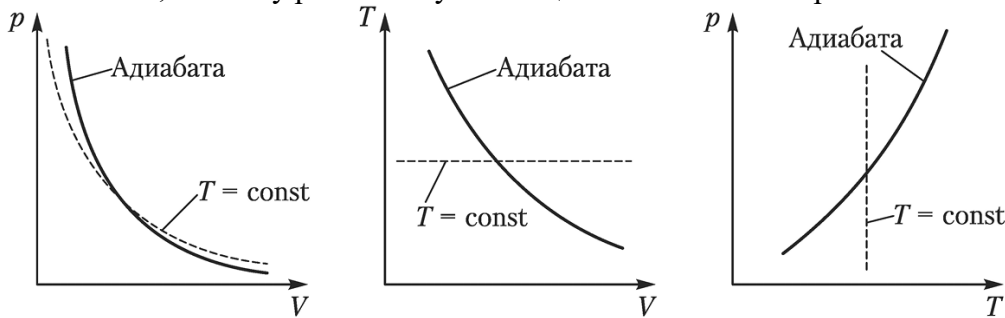
В координатах  $p, T$  (давление и температура):  $p^{1-\gamma} T^\gamma = \text{const}$  ;

В координатах  $V, T$  (объём и температура):  $TV^{\gamma-1} = \text{const}$  ;

Здесь  $\gamma$  — показатель адиабаты, равный отношению  $C_{\mu p} / C_{\mu V}$  молярной изобарной теплоёмкости газа к его молярной изохорной теплоёмкости.

### 73. Адиабата.

Линия на термодинамических диаграммах состояния, изображающая равновесный адиабатный процесс. **A.** имеет простейший вид у идеального газа, в частности, на  $pV$ -,  $TV$ -,  $pT$ - диаграммах она изображена сплошными кривыми (рисунок). Для сравнения на диаграммах пунктиром показаны изотермы идеального газа. **A.** одного газа не могут пересекаться, т. к. это противоречило бы второму началу термодинамики. В равновесных адиабатических процессах энтропия системы сохраняется постоянной, поэтому равновесную **A.** ещё называют изоэнтропой.



#### 74. Показатель адиабаты. То же, что показатель Пуассона.

Показатель  $\gamma$ , равный отношению молярной изобарной теплоёмкости  $C_{mp}$  газа к его молярной изохорной теплоёмкости  $C_{mV}$ :  $\gamma = C_{mp} / C_{mV}$ . Выражается через число степеней свободы молекулы:

$\gamma = \frac{i + 2}{i}$ , где  $i$  — сумма числа поступательных, вращательных и удвоенного числа колебательных

степеней свободы молекулы. Для температур близких к комнатной, в пренебрежении колебательными степенями свободы молекул, для идеальных одноатомных газов  $\gamma = 1,67$ , для двухатомных газов  $\gamma = 1,40$ , для трёхатомных  $\gamma = 1,33$ . В широкой области температур показатель адиабаты перестаёт быть константой, т. к. у газов при этом уже заметно проявляется температурная зависимость теплоёмкости.

#### 75. Политропный процесс (син. политропический процесс). Уравнение политропического процесса. Показатель политропы.

Процесс изменения состояния термодинамической системы, в котором её теплоёмкость  $C$  сохраняется постоянной.

Уравнение политропного процесса для идеального газа:

$$pV^n = \text{const},$$

где  $p$  — давление газа;  $V$  — объём газа;  $n$  — показатель политропы. Показатель политропы связан с теплоемкостью соотношением  $n = \frac{C - C_p}{C - C_V}$ , где  $C_p$  и  $C_V$  — изобарная и изохорная теплоёмкости газа,

соответственно.

Частными случаями политропы идеального газа являются: изобара ( $n = 0$ ), изотерма ( $n = 1$ ), адиабата ( $n = \gamma$ , где  $\gamma$  — показатель адиабаты), изохора ( $n = \pm \infty$ ).

### ВТОРОЕ И ТРЕТЬЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ. ЭНТРОПИЯ. ТРЕТЬЕ НАЧАЛО

#### 76. Второе начало термодинамики. То же, что второй закон термодинамики.

Имеет несколько равноправных формулировок :

*Формулировка Клаузиуса:* невозможен процесс, единственным результатом которого была бы передача теплоты от более холодного тела к более горячему (невозможен процесс, при котором теплота самопроизвольно переходила бы от холодных тел к горячим).

*Формулировка Томпсона:* невозможен процесс, единственным результатом которого является получение системой теплоты от одного источника (теплового резервуара) и выполнение ею эквивалентного количества работы.

*Энтропийная формулировка (закон возрастания энтропии):* в адиабатически замкнутой системе энтропия  $S$  в любом реальном процессе либо возрастает, либо остаётся неизменной ( $dS \geq 0$ )

В отличие от первого начала термодинамики, В. н. т. является не абсолютным, а лишь статистическим законом. Статистическая физика допускает случайные малые отклонения (флуктуации) системы от равновесного состояния. Флуктуации в принципе способны временно незначительно нарушать В. н. т., однако в макрофизических системах, содержащих обычно огромное число микрочастиц, флуктуации не наблюдаются ввиду их чрезвычайной малости.

### 77. Неравенство Клаузиуса.

Неравенство, которое выполняется для любого кругового процесса (цикла),

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0,$$

где  $\delta Q$  — элементарное количество теплоты, полученное ( $\delta Q > 0$ ) или отдаваемое ( $\delta Q < 0$ ) системой на бесконечно малом участке процесса при температуре  $T$  термостата с которым система обменивается теплотой. Циклу с обратимыми процессами соответствует знак равенства, а циклу, включающему хотя бы один необратимый процесс — знак неравенства.

Отношение  $\frac{\delta Q}{T}$  называется элементарной приведенной теплотой. Для элементарного участка произвольного процесса элементарная приведенная теплота меньше или равна элементарному приращению энтропии  $dS$  на этом участке:

$$\frac{\delta Q}{T} \leq dS$$

это неравенство также называют Н. К

### 78. Энтропия.

Мера необратимого рассеяния энергии и теплового хаоса в термодинамической системе. Функция состояния системы. Интенсивный термодинамический параметр. По определению элементарное изменение энтропии  $dS$  выражается через теплоту, поглощаемую системой в обратимом процессе:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

где  $T$  — абсолютная температура системы. Это соотношение определяет Э. с точностью до аддитивной постоянной. Абсолютное значение Э. устанавливает третье начало термодинамики, согласно которому Э. любой равновесной системы при абсолютном нуле температуры должна равняться нулю.

В произвольных (обратимых и необратимых) процессах выполняется неравенство

$$TdS \geq \delta Q$$

Из этого неравенства следует, что в адиабатически изолированной ( $\delta Q = 0$ ) неравновесной системе все процессы могут протекать только в одном направлении — в направлении увеличения суммарной Э. системы, а равновесное состояние такой системы является состоянием с максимально возможным значением Э.

### 79. Основное уравнение термодинамики. То же, что объединённое уравнение термодинамики.

Фундаментальное уравнение термодинамики, объединяющее её первое и второе начала.

Для равновесных процессов имеет вид

$$TdS = dU + pdV \quad TdS \geq dU + pdV,$$

где  $T$  — термодинамическая температура;  $p$  — давление;  $dS$  — элементарное приращение энтропии;  $dU$  — элементарное приращение внутренней энергии;  $dV$  — элементарное приращение объёма системы.

Для неравновесных процессов О. у. т. преобразуется в неравенство

$$TdS \geq dU + pdV.$$

## ЭЛЕМЕНТЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

### 80. Статистическая физика

Раздел физики, посвящённый изучению свойств макроскопических тел через статистические свойства микрочастиц (молекул, атомов, ионов), которые образуют вещество, с учётом особенностей потенциального взаимодействия микрочастиц между собой внутри вещества. Фундамент С. ф.



составляют статистические (вероятностные) функции распределения микрочастиц по различным состояниям, в частности по энергиям, импульсам и скоростям. Методы С. ф. существенно дополняют и раскрывают физическое содержание фундаментальных феноменологических начал (законов) и понятий термодинамики.

#### **81. Микросостояние.**

Состояние системы, определяемое одновременным заданием координат и импульсов всех составляющих систему частиц

#### **82. Макросостояние.**

Состояние системы, характеризуемое небольшим числом макроскопических параметров (давление, температура, объем ...). Одно макросостояние может быть реализовано большим числом микросостояний за счет перестановки частиц, не меняющей наблюдаемого макросостояния.

#### **83. Статистический вес макросостояния.** То же, что **термодинамическая вероятность**

Величина, численно равная количеству микросостояний, с помощью которых может быть реализовано рассматриваемое макросостояние.

#### **84. Формула Больцмана для энтропии.**

Формула, связывающая энтропию  $S$  системы с термодинамической вероятностью  $\Omega$  её макросостояния (числом микросостояний, реализующих данное макросостояние):

$$S = k \ln \Omega$$

Эта формула фактически раскрывает смысл второго начала в энтропийной формулировке (в адиабатически изолированной системе все процессы происходят так, что энтропия не убывает) из Ф.Б. следует что в адиабатически изолированной системе неравновесные процессы идут в сторону увеличения термодинамической вероятности, а в состоянии равновесия эта вероятность достигает максимума.

### **ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. КИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ.**

#### **85. Агрегатное состояние.**

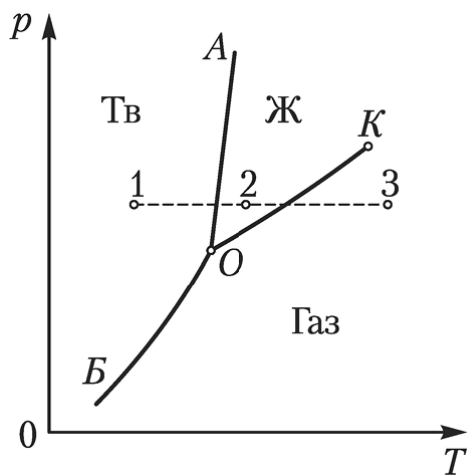
Обобщённое название любого из трёх наиболее универсальных фазовых состояний вещества: твёрдого (кристаллического), жидкого и газообразного. А. с. универсальны, обнаруживаются практически у всех веществ.

Например, вода в условиях нормального атмосферного давления ( $p_0 = 101325$  Па) при охлаждении до температуры  $t = 0$  °С кристаллизуется в лёд, а при нагревании до 100 °С — закипает и превращается в пар.

При нагревании любого химически чистого кристалла удаётся наблюдать сначала его переход в жидкое состояние (плавление), а затем и в газообразное состояние (кипение, испарение). Процесс охлаждения газа сопровождается теми же переходами, но в обратной последовательности .

Переходы из одного А. с. в другое обычно сопровождаются скачкообразным изменением плотности и выделением или поглощением значительной теплоты фазового перехода. При плавлении и испарении теплота перехода всегда поглощается, а при кристаллизации (затвердевании) и конденсации — выделяется.

Области устойчивого существования различных А. с. у индивидуальных (химически чистых) веществ в основном определяются температурой и давлением. У каждого вещества они сугубо индивидуальны. Типичное относительное расположение А. с. на  $pT$ -диаграмме (диаграмме состояния вещества) обычно выглядит так:



Области твёрдого (Тв), жидкого (Ж) и газообразного (Газ) состояний на диаграмме разделяются тремя линиями ( $BO$  — кривая возгонки,  $OA$  — кривая плавления,  $OK$  — кривая испарения (кипения)), соответствующими равновесному сосуществованию одновременно двух смежных А. с. Пунктирная горизонтальная линия 1–2–3 наглядно показывает последовательность переходов из одного А. с. в другое в условиях изобарного процесса нагрева.

На диаграмме всегда имеются две особые точки, отражающие фундаментальные состояния вещества. Точка  $O$ , в которой сходятся все три линии разграничения фаз (кривая плавления  $OA$ , кривая возгонки  $OB$  и кривая испарения  $OK$ ), является **тройной точкой вещества**. Точка  $K$  на диаграмме соответствует **критическому состоянию вещества**. Если вещество перегрето выше критической температуры, то оно может существовать только в газообразном состоянии. Если температура ниже критической, то газ обычно называют паром. Пар отличается от обычного газа только тем, что при изотермическом сжатии способен конденсироваться в жидкое состояние.

Определяющей величиной перехода вещества из одного А. с. в другое А. с. является соотношение между энергией межмолекулярного взаимодействия и средней кинетической энергией теплового движения молекул. В жидком состоянии они близки между собой. В кристаллах энергия теплового движения микрочастиц (узлов решётки) значительно меньше энергии их взаимодействия, а в газах, наоборот, энергия теплового движения значительно больше потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия.

### 86. Фазовый переход первого рода.

Явление скачкообразного перехода химически чистого вещества из одного фазового состояния в другое, сопровождающееся резким изменением плотности (удельного или молярного объёма) и энтропии вещества. Простейшие примеры Ф. п. п. р. обратимые переходы вещества из одного агрегатного состояния в другое (плавление и кристаллизация, испарение и конденсация, сублимация и десублимация), а также аллотропные превращения кристаллов (например, у льда, серы, олова).

### 87. Плавление.

Переход вещества из кристаллического состояния в жидкое. Пример фазового перехода первого рода. Процесс П. обратен процессу кристаллизации, является фазовым переходом первого рода и всегда сопровождается поглощением теплоты плавления. Главными характеристиками П. чистых веществ являются температура и теплота плавления. При постоянном давлении П. кристаллических тел происходит при фиксированной температуре плавления. Температура плавления зависит от давления.

### 88. Кристаллизация. То же, что затвердевание.

Процесс затвердевания вещества из жидкой фазы. К. всегда сопровождается выделением теплоты кристаллизации, которая по величине совпадает с обратной ей теплотой плавления. У химически чистых веществ процесс К. протекает при постоянной температуре.

### 89. Испарение.

Процесс фазового перехода вещества из жидкого или твёрдого агрегатного состояния в газообразное (пар). Обычно под И. понимают переход жидкости в пар, происходящий на свободной поверхности жидкости. И. с поверхности твёрдых тел называют возгонкой или сублимацией.

Вследствие теплового движения молекул И. возможно при любой температуре, но с увеличением температуры интенсивность .

В закрытом сосуде И. при заданной температуре происходит до тех пор, пока давление пара в

пространстве над жидкостью (или твёрдым телом) не достигнет определённого предела (давления насыщенного пара).

Если давление насыщенного пара оказывается равным внешнему давлению или несколько превышает его, то процесс И. с поверхности жидкости переходит в процесс кипения (процесс И. в объёме).

При переходе молекул из жидкости в пар им приходится преодолевать силы межмолекулярного притяжения и при этом совершать работу (работу выхода). Необходимая для этого энергия черпается из внутренней энергии теплового движения молекул. Поэтому испарение в естественных условиях всегда приводит к охлаждению жидкости.

#### **90. Кипение.**

Переход жидкости в пар (фазовый переход первого рода), происходящий с образованием пузырьков пара в объёме жидкости или паровых плёнок непосредственно на нагреваемой поверхности.

Пузырьки пара при всплывании на поверхность растут и бурно перемешивают жидкость. К. является разновидностью испарения. Оно возникает, когда давление насыщенного пара начинает превышать внешнее давление среды. Температура кипения однозначно связана с внешним давлением.

#### **91. Конденсация.**

Переход вещества вследствие его охлаждения или сжатия из газообразного состояния в конденсированное (жидкое или твёрдое). К. возможна только при температурах ниже критической для данного вещества. К., как и обратный ей процесс — испарение, относится к фазовым переходам первого рода.

При К. выделяется такое же количество теплоты, которое было затрачено на испарение сконденсировавшегося вещества.

#### **92. Возгонка. То же, что сублимация.**

Фазовый переход вещества из твёрдого состояния непосредственно в газообразное (паровое) состояние, минуя жидкую фазу. Теплота В. больше теплоты испарения и теплоты плавления и приблизительно равна их сумме.

Примерами возгонки являются превращение льда в пар при низкой температуре (сушка мокрого белья на морозе), а также переход твёрдой углекислоты непосредственно в углекислый газ (используют при хранении мороженого).

С. имеет место только при таких внешних давлениях, которые ниже давления тройной точки вещества.

#### **93. Удельная теплота парообразования . То же, что удельная теплота испарения.**

Величина, равная количеству теплоты, которое необходимо сообщить жидкости массой 1 кг, чтобы при постоянной температуре полностью перевести её в пар. Единицей У. т. п. в СИ является джоуль на килограмм (Дж/кг).

#### **94. Удельная теплота плавления.**

Величина, равная количеству теплоты, которое необходимо сообщить кристаллическому телу массой 1 кг, чтобы при температуре плавления полностью перевести его в жидкое состояние. Единицей У. т. п. в СИ является джоуль на килограмм (Дж/кг).

#### **95. Теплота испарения. То же, что теплота парообразования.**

Количество теплоты, которое необходимо сообщить веществу, чтобы перевести его из жидкого в газообразное состояние в изобарно-изотермическом процессе. То же количество теплоты выделяется при конденсации пара в тех же внешних условиях. Т. и. — частный случай теплоты фазового перехода первого рода.

Теплота испарения массы  $m$  вещества равна

$$Q = r \cdot m,$$

где  $r$  — удельная Т. и.

Т. и. уменьшается с ростом температуры и при критической температуре становится равной нулю.

В области температур выше критической понятие Т. и. теряет смысл.

Единицей Т. и. в СИ является джоуль (Дж)

#### **96. Теплота конденсации.**

Количество теплоты, выделяющееся при конденсации пара в жидкость при изобарно-изотермических условиях. То же количество теплоты необходимо для испарения жидкости в тех же внешних условиях.

**97. Теплота плавления.**

Количество теплоты, которое надо сообщить веществу, чтобы перевести его из твёрдого (кристаллического) состояния в жидкое в равновесном изобарно-изотермическом процессе. То же количество теплоты выделяется при кристаллизации вещества. Теплота плавления массы  $m$  вещества равна

$$Q = \lambda \cdot m,$$

где  $\lambda$  — удельная Т. п.

Т. п. — частный случай теплоты фазового перехода первого рода.

Единицей Т. п. в СИ является джоуль (Дж).

**98. Теплота кристаллизации.**

Количество теплоты, которое выделяется жидкостью при её кристаллизации в изобарно-изотермических условиях. То же количество теплоты надо сообщить телу для его плавления.