

Тема. Основы МКТ и термодинамики

3.1. Основные понятия, факты, теории МКТ

В середине XIX века была сформулирована молекулярно-кинетическая теория, но тогда не было никаких доказательств существования самих молекул. Вся теория базировалась на предположении о движении молекул, но как измерить скорость их движения, если они невидимы.

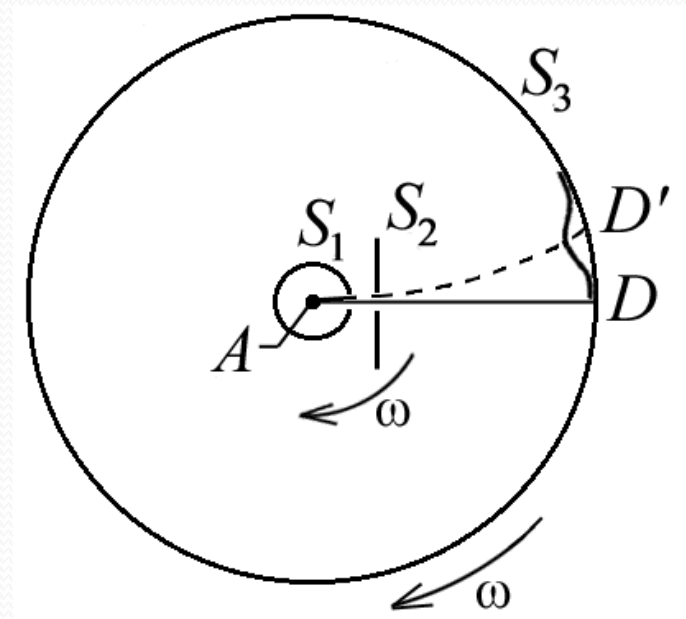
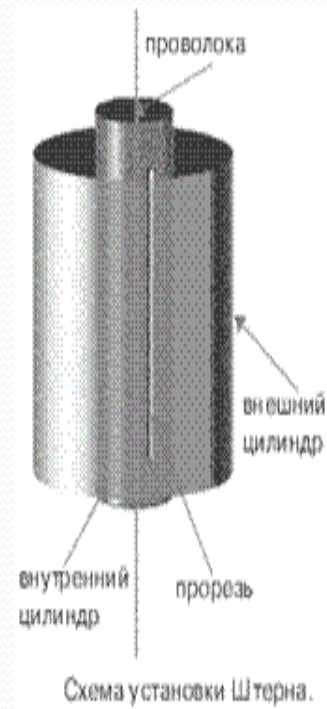
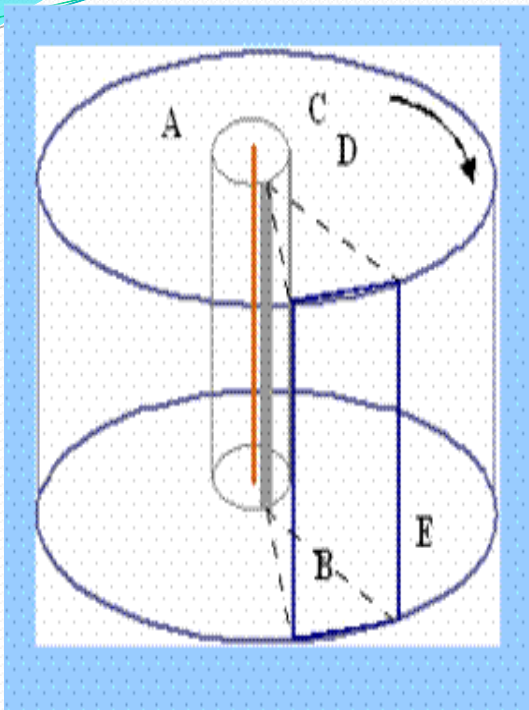
Теоретики первыми нашли выход. Из уравнения молекулярно-кинетической теории газов известно, что

$$\frac{mv_{\text{КВ}}^2}{2} = \frac{3}{2} kT$$

Отсюда **среднеквадратичная** **скорость** равна:

$$v_{\text{КВ}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}.$$

Экспериментальное доказательство и измерение скорости молекул – опыт М. Штерна



Если же вся система приводится во вращение с угловой скоростью $\omega \cong 2\pi 50$ рад/с, то изображение щели смещается в точку D' и становится расплывчатым.

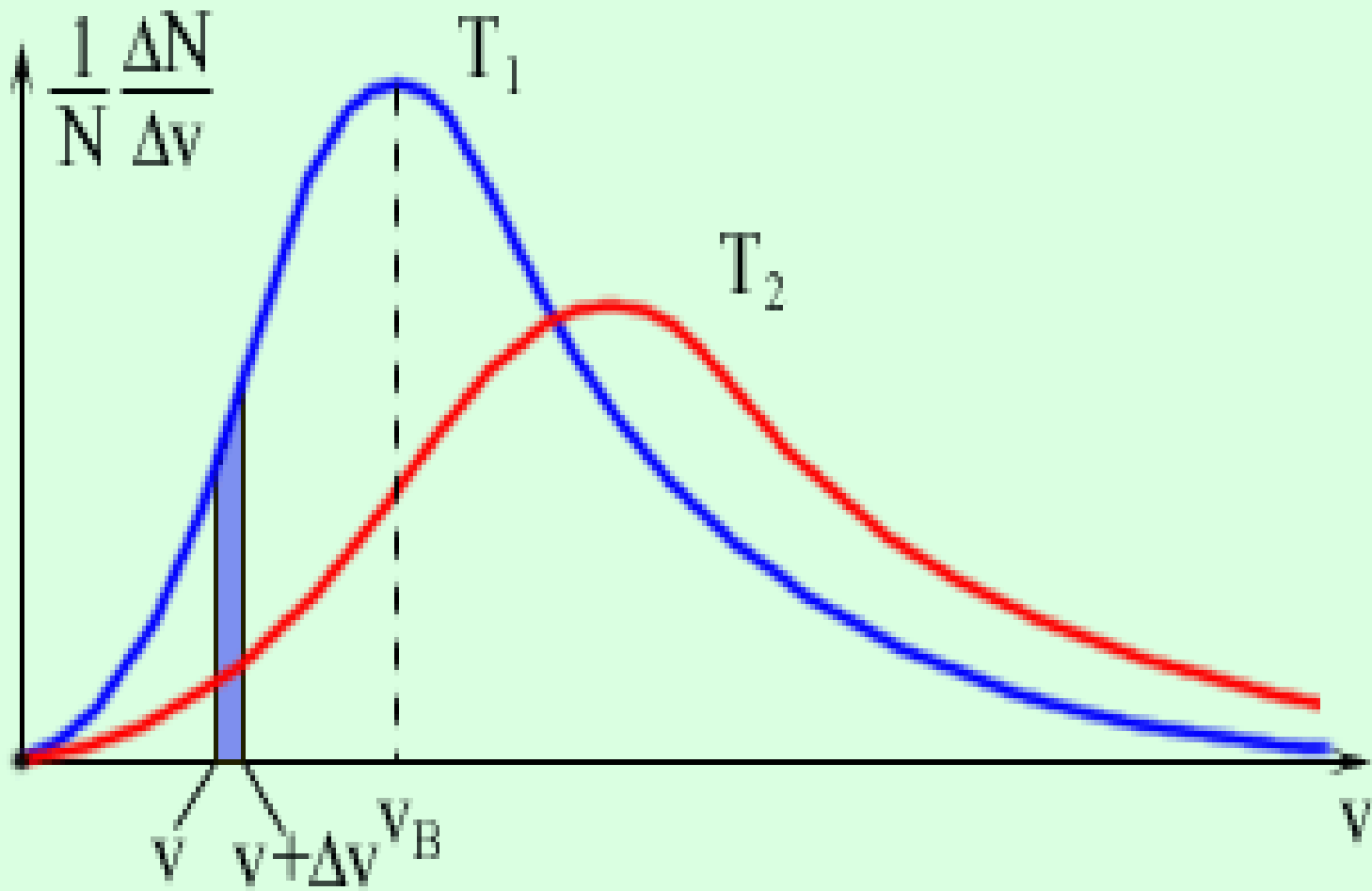
Температура нити в опытах М.Штерна равнялась 1200°C , что соответствует **среднеквадратичной скорости молекул серебра**

$$v_{\text{КВ}} = 584 \text{ м/с}$$

В эксперименте получился **разброс значений скорости от 560 до 640 м/с**. Кроме того, изображение щели D' всегда оказывалось размытым, что указывало на то, что атомы Ag движутся с различными скоростями.

Выводы:

1. Скорости газовых молекул **имеют большой разброс по скоростям**, обусловленный хаотичностью теплового движения молекул.
2. Среди них есть и очень быстрые, и очень медленные. Благодаря беспорядочному движению и случайному характеру их взаимных столкновений, **молекулы определённым образом распределяются по скоростям**.



Выводы по графику:

- 1) Вид распределения молекул газа по скоростям, для каждого газа зависит от рода газа (M или m) и от параметра состояния (T). Давление P и объём газа V на распределение молекул не влияют.
- 2) При изменении температуры газа пик кривой смещается вправо.
- 3) При любых изменения температуры газа площадь под кривой не меняется, так как численно равна количеству молекул газа.



Домашнее задание

«Распределение Больцмана»

Опр. Идеальный газ - газ, для которого:

- радиус взаимодействия двух молекул много меньше среднего расстояния между ними (молекулы взаимодействуют только при столкновении);
- столкновения молекул между собой и со стенками сосуда – абсолютно упругие (выполняются законы сохранения энергии и импульса);
- объем всех молекул газа много меньше объема, занятого газом.

Опр. **Внутренняя энергия** – энергия хаотичного (теплового) движения микрочастиц идеального газа

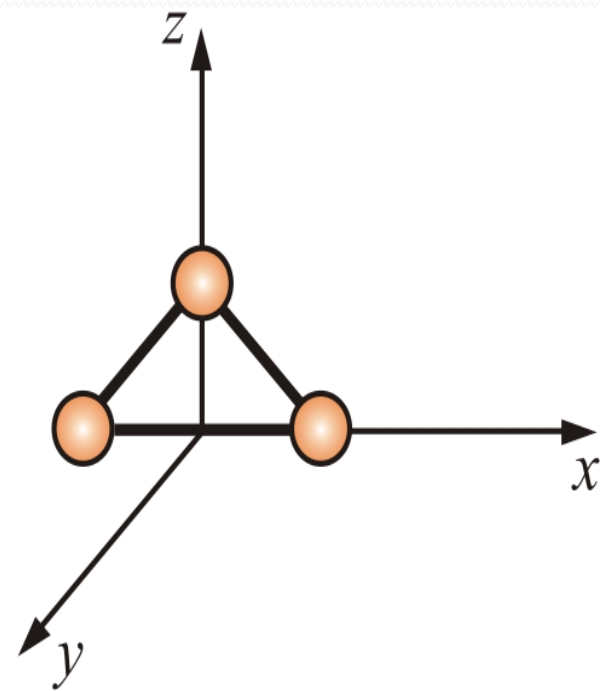
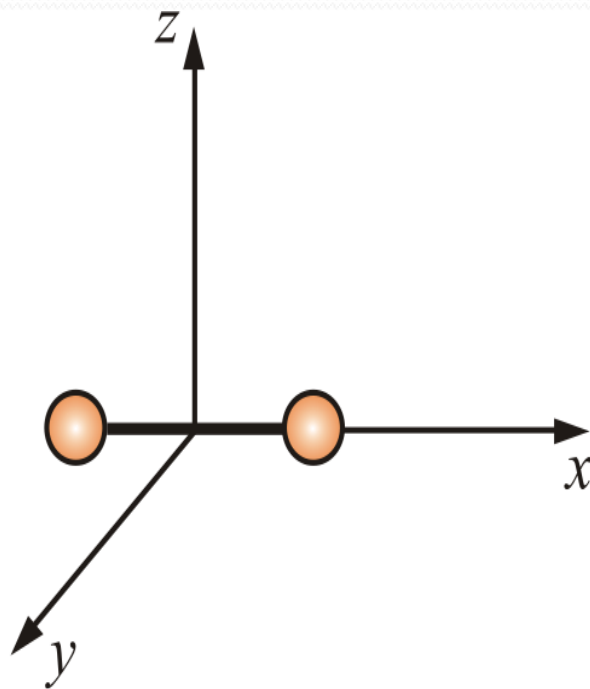
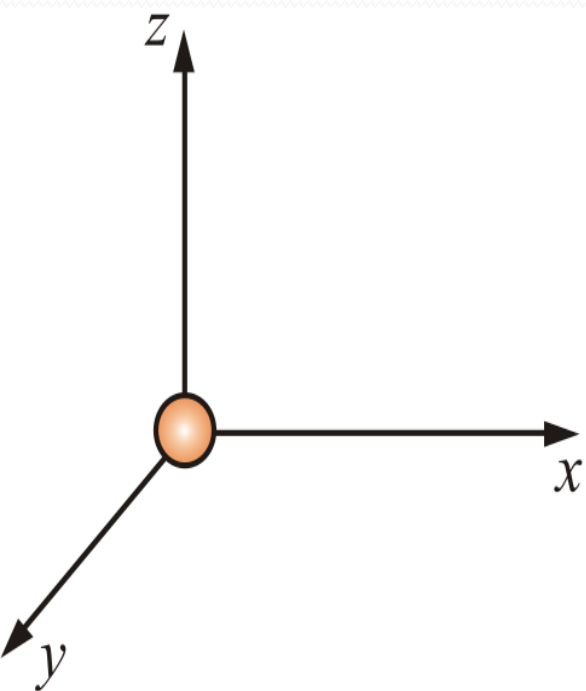
Закон Л.Больцмана: для статической системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия, на каждую поступательную и вращательную степени свободы приходится в среднем кинетическая энергия равная $kT/2$

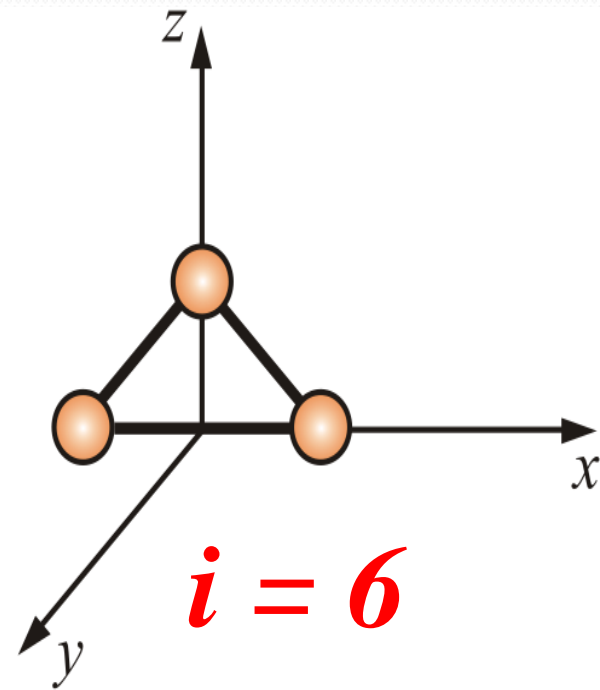
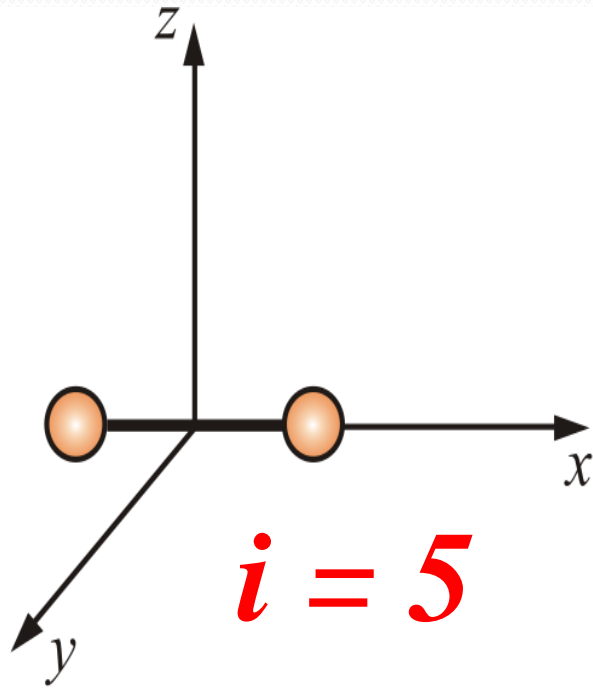
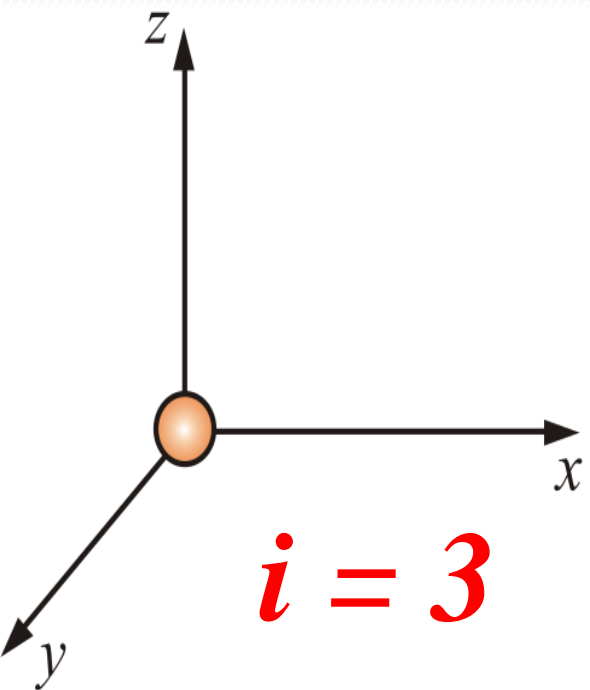
$$\langle E \rangle = \frac{i}{2} kT$$

i – сумма числа поступательных, числа вращательных и удвоенного числа колебательных степеней свободы молекул

$$i = i_{\text{пост.}} + i_{\text{вращ.}} + 2i_{\text{колеб.}}$$

Опр. Числом степени свободы (i) - число независимых переменных, определяющих равновероятностные виды жвижения тела в пространстве.





У одноатомной молекулы $i = 3$, тогда

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} kT,$$

для двухатомных молекул $i = 5$

$$\langle E \rangle = \frac{5}{2} kT,$$

для трёхатомных молекул $i = 6$

$$\langle E \rangle = \frac{6}{2} kT.$$

Внутренняя энергия U одного моля идеального газа равна: $U = N_A \langle E \rangle = \frac{i}{2} k T N_A = \frac{i}{2} R T,$

$$U = \frac{i}{2} R T$$

Вывод: внутренняя энергия зависит только от температуры. Внутренняя энергия U является **функцией состояния системы независимо от предыстории**

Для идеального газа **внутренняя энергия** системы равна **сумме кинетических энергий** ее частиц:

$$U = n \langle E \rangle = \frac{i}{2} nkT$$

$$U = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} RT = \nu \frac{i}{2} RT$$

Функции состояния – величины, изменение которых при переходе системы между состояниями не зависит от способов этих переходов, т.е. от вида переходных процессов.

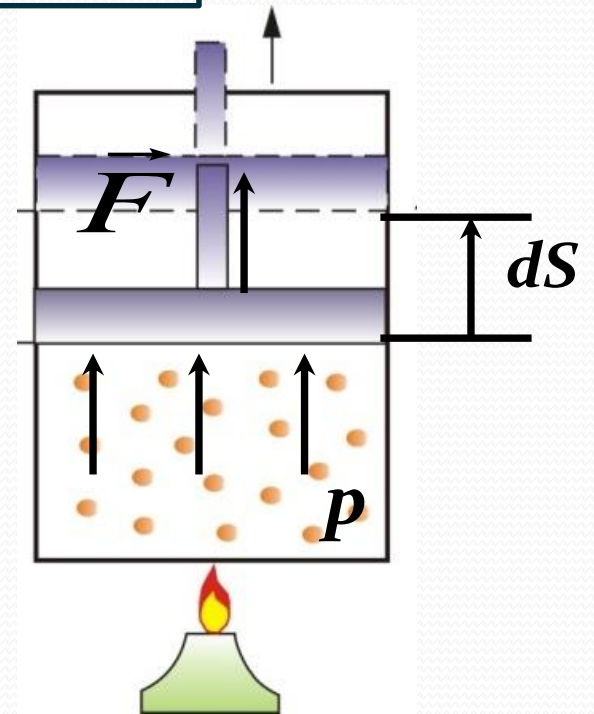
Работа идеального газа:

$$A = \int_1^2 |\vec{F}| |d\vec{S}| = \int_1^2 F_n dS$$

$$p = \frac{F}{S_{\text{площ.}}} \Rightarrow F = pS_{\text{площ.}}$$

$$V = dS \cdot S_{\text{площ.}}$$

$$A = \int_1^2 p dV = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$



Опр. **Количество теплоты** – энергия, которую система получает или отдает в результате теплопередачи

$$dQ = cm dT$$

Опр. **Удельная теплоемкость** – ф.в., равная количеству теплоты, необходимому для нагревания 1 кг вещества на 1 К

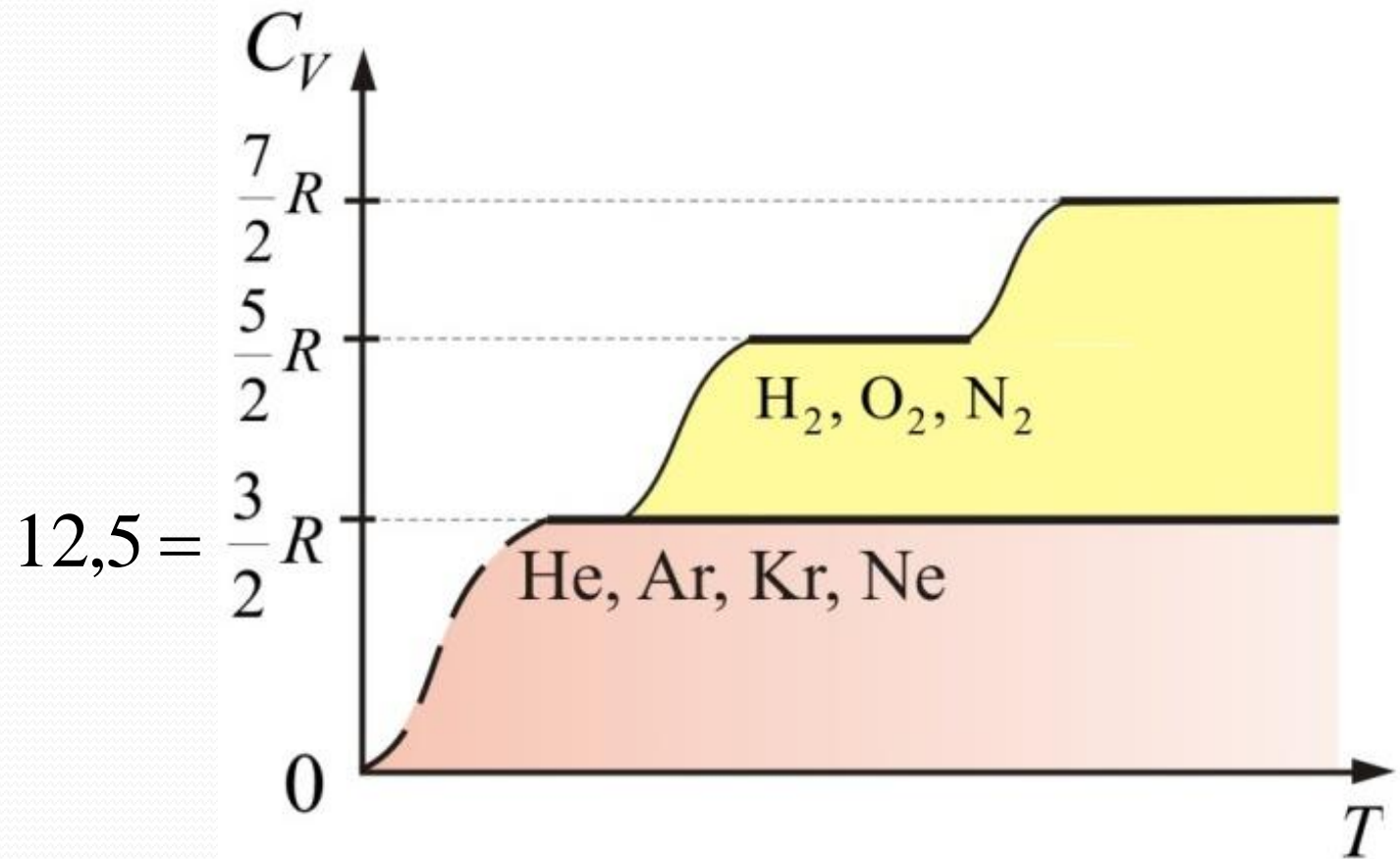
$$c = \frac{dQ}{m dT}$$

Опр. **Молярная теплоемкость** – ф.в., равная количеству теплоты, необходимому для нагревания 1 моля вещества на 1 К

$$c = \frac{dQ}{\nu dT} \quad c = \frac{dQ}{dT}$$

$$C_V = \frac{3}{2}R = 12,5 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} \cdot \text{К}} \quad C_P = \frac{5}{2}R = 20,8 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} \cdot \text{К}}$$

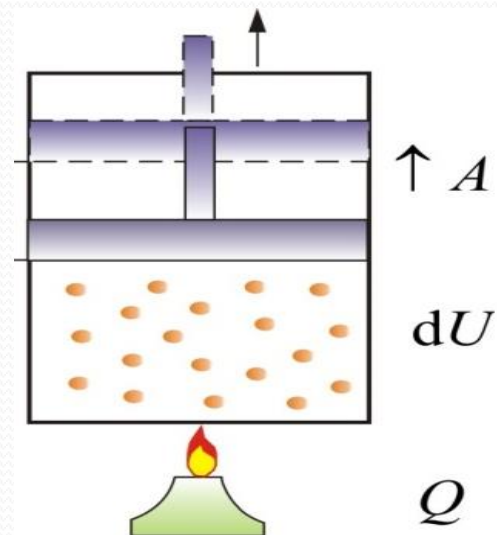
хорошо подтверждается на опыте с Ne, He, Ar, Kr, парами одноатомных металлов.



Опр. Изолированные системы – системы, не обменивающиеся с окружающей средой ни энергией ни веществом.

I закон термодинамики: количество теплоты, сообщаемой телу, идёт на увеличение внутренней энергии и на совершение телом работы

$$Q = \Delta U + A$$



Правило знаков: $\Delta Q > 0$, если тепло передаётся от окружающей среды данной системе, при этом

$$\Delta U > 0 \quad \Delta A > 0,$$

Если система производит работу над окружающими телами, то:

$$U < 0$$

Учитывая правило знаков, **первое начало термодинамики** можно записать в виде:

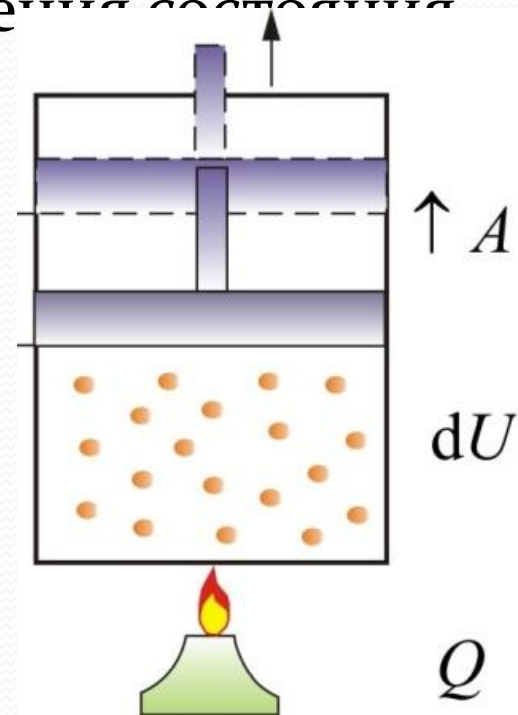
$$\Delta U = Q - A$$

– изменение внутренней энергии тела равно разности сообщаемой телу теплоты и произведённой телом работы.

Закон сохранения энергии для малого изменения состояния системы будет иметь вид:

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

U – функция состояния системы;
 dU – её полный дифференциал, а
 δQ и δA не являются функциями состояния.



3.1. Энтропия. II закон термодинамики

Опр. Обратимый процесс - процесс, который можно осуществить как в прямом, так и в обратном направлении так, что система возвращается в исходное состояние и не происходят никакие изменения в окружающей среде.

Опр. Приведенное количество теплоты - отношение теплоты Q , полученной телом в изотермическом процессе, к температуре T теплоотдающего тела

$$\frac{dQ}{T}$$

Строгий теоретический анализ показывает, что приведенное количество теплоты, сообщаемое телу в любом обратимом круговом процессе, равно нулю, т.е.

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$

Из равенства нулю интеграла, взятого по замкнутому контуру, следует, что подынтегральное выражение — есть полный дифференциал некоторой функции, которая определяется только состоянием системы и не зависит от пути, каким система пришла в это состояние. Таким образом,

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

Функция состояния, дифференциалом которой является , называется энтропией и обозначается S .

Опр. Энтропия – ф.в., характеризующая

Для обратимых процессов изменение энтропии в замкнутой системе возрастает:

$$\Delta S \geq 0$$

Неравенство Р. Клаузиуса: энтропия замкнутой системы может либо возрасть (в случае необратимых процессов), либо оставаться постоянной (в случае обратимых процессов).

Опр. Термодинамическая вероятность состояния системы (W) - это число способов, которыми может быть реализовано данное состояние макроскопической системы, или число микросостояний, осуществляющих данное макросостояние.

Согласно Л. Больцману (1872), энтропия системы и термодинамическая вероятность связаны между собой следующим образом:

$$S = k \cdot \ln W$$

Таким образом, энтропия определяется логарифмом числа микросостояний, с помощью которых может быть реализовано данное макросостояние. Следовательно, энтропия может рассматриваться как мера вероятности состояния термодинамической системы.

Опр. Энтропия – ф.в., характеризующая меру неупорядоченности системы.

Выводы:

1. Чем больше число микросостояний, реализующих данное макросостояние, тем больше энтропия. В состоянии равновесия — наиболее вероятного состояния системы — число микросостояний максимально, при этом максимальна и энтропия.
2. Так как реальные процессы необратимы, то можно утверждать, что все процессы в замкнутой системе ведут к увеличению ее энтропии — принцип возрастания энтропии. При статистическом толковании энтропии это означает, что процессы в замкнутой системе идут в направлении увеличения числа микросостояний, иными словами, от менее вероятных состояний к более вероятным — до тех пор, пока вероятность состояния не станет максимальной.

II закон термодинамики

- 1) любой необратимый процесс в замкнутой системе происходит так, что энтропия системы при этом возрастает
- 2) в процессах, происходящих в замкнутой системе, энтропия не убывает
- 3) по У. Кельвину: невозможен круговой прогресс, единственным результатом которого является превращение теплоты, полученной от нагревателя, в эквивалентную ей работу;
- 4) по Р. Клаузиусу: невозможен круговой процесс, единственным результатом которого является передача теплоты от менее нагретого тела к более нагретому



Спасибо за внимание!