Основные положения молекулярно-кинетической теории.

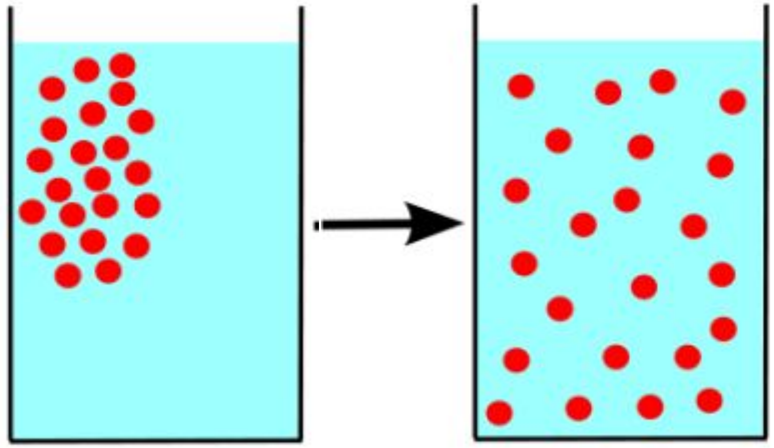
1. Любое вещество состоит из мельчайших частиц молекул и атомов. Они расположены в пространстве на некоторых расстояниях друг от друга.

2. Атомы или молекулы вещества находятся в состоянии беспорядочного движения, которое никогда не прекращается.

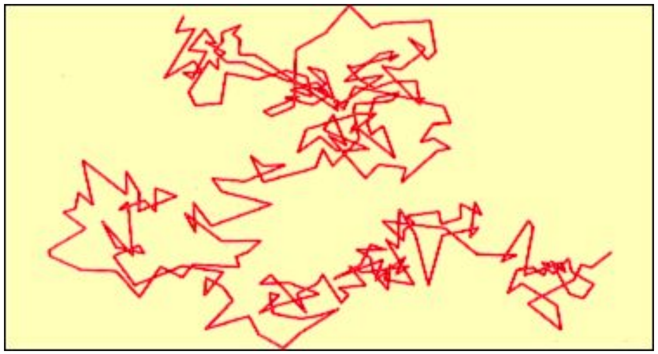
3. Атомы или молекулы вещества взаимодействуют друг с другом силами притяжения и отталкивания, которые зависят от расстояний между частицами.

Опытное обоснование

Диффузия - взаимное проникновение соприкасающихся веществ друг в друга.

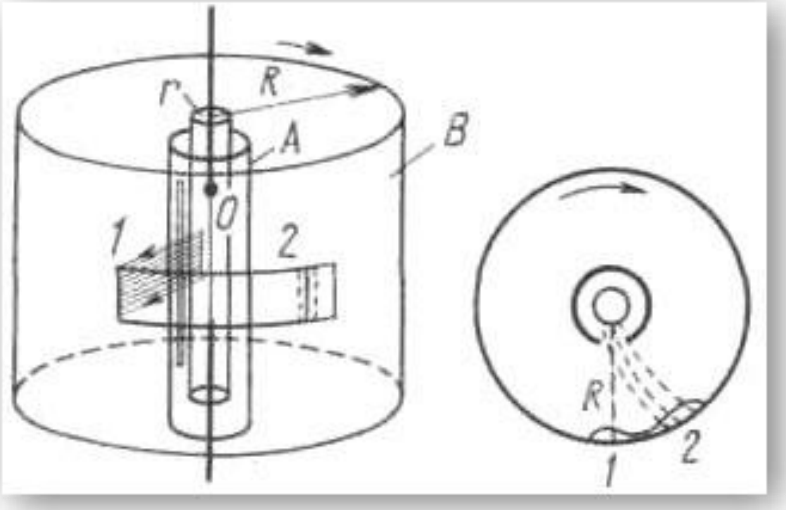


Наиболее ярким экспериментальным подтверждением представлений молекулярно-кинетической теории о беспорядочном движении атомов и молекул является **броуновское движение**. Это тепловое движение мельчайших микроскопических частиц, взвешенных в жидкости или газе.



Скорость газовых молекул

Прямые измерения скоростей теплового движения молекул были выполнены в 1920 г. Отто Штерном в опытах с молекулярными пучками.

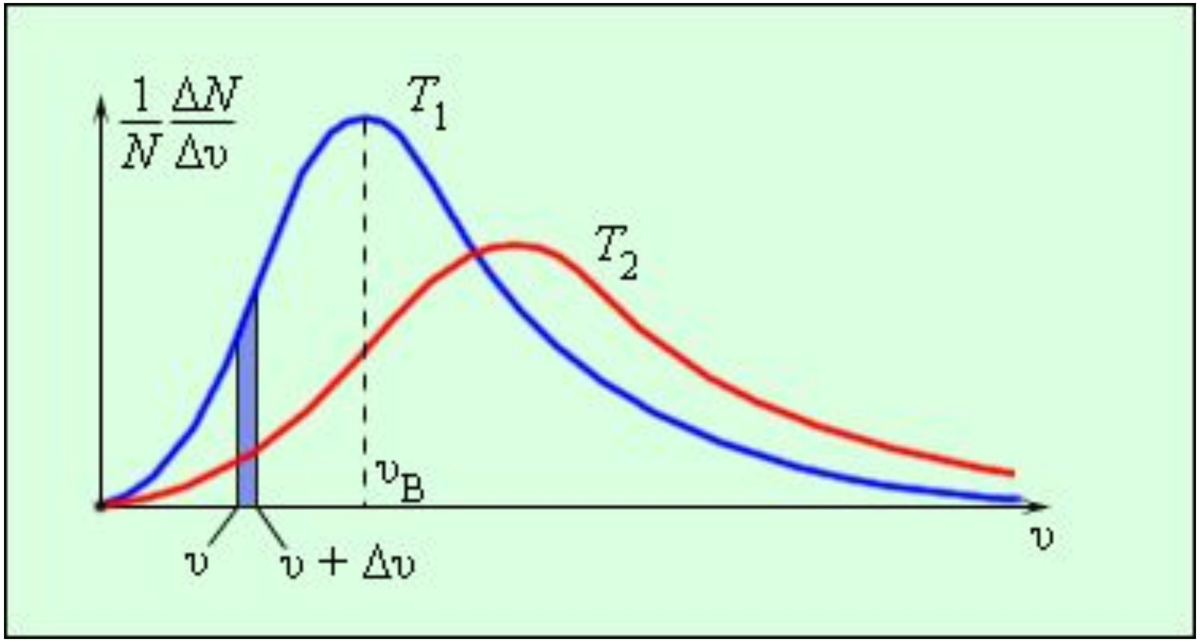


При неподвижных цилиндрах пучок атомов серебра оседал узкой полоской 1, образуя как бы изображение щели.

Когда оба цилиндра приводились в равномерное атомы попадали в место 2 и пучок становился размытым.

<u>Вывод: атомы (молекулы) движутся с разными скоростями.</u>

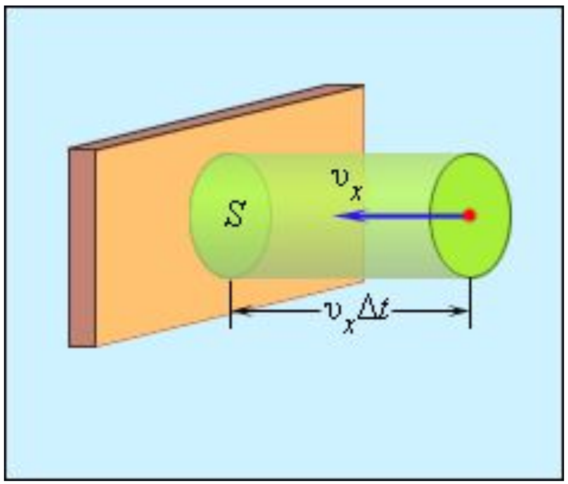
Дж. Максвелл в 1860 г. вывел закон распределения молекул газа по скоростям, исходя из основных положений молекулярно-кинетической теории. На рис представлены типичные кривые распределения молекул по скоростям. По оси абсцисс отложен модуль скорости, а по оси ординат – относительное число молекул, скорости которых лежат в интервале от υ до $\upsilon + \Delta\upsilon$. Это число равно площади выделенного на рисунке столбика.



Распределение молекул по скоростям. $T_2 > T_1$

Значения средних скоростей молекул некоторых газов при температуре 0°C и нормальном атмосферном давлении:
азот 454 м/с; кислород 425 м/с; водород 1693 м/с; углекислый газ 362 м/с; гелий 1200 м/с; пары воды 566 м/с.

Рассмотрим взаимодействие молекул со стенками сосуда:



$$\boxed{P = \frac{1}{3} m \langle \upsilon_{кв}{}^2 \rangle n_0}$$

– основное уравнение МКТ

Кинетическая энергия поступательного движения: $E_k = \dfrac{m\langle \upsilon_{кв}{}^2 \rangle}{2} \Rightarrow$

$$\boxed{P = \frac{2}{3} E_k n_0}$$

– основное уравнение МКТ

Идеальным газом называется газ, между частицами которого отсутствуют силы взаимного притяжения. При соударениях между собой, частицы газа ведут себя как упругие шарики крайне малого размера.

Уравнение состояния идеального газа

Термодинамические параметры системы:

- Температура – T(K)
- Давление – P(Па)
- Объем – V(м^3)

$$\boxed{PV = \frac{m}{M}RT = \nu RT}$$

Уравнение состояния идеального газа или уравнение Менделеева–Клапейрона

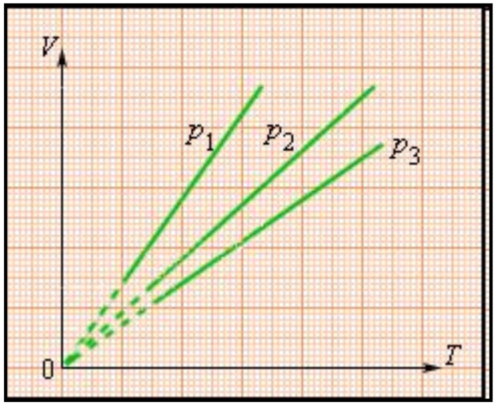
R=8,31 Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная

ν – количество вещества

Изопроцессы - это процессы, в которых один из параметров (p, V или T) остается неизменным при неизменной массе вещества.

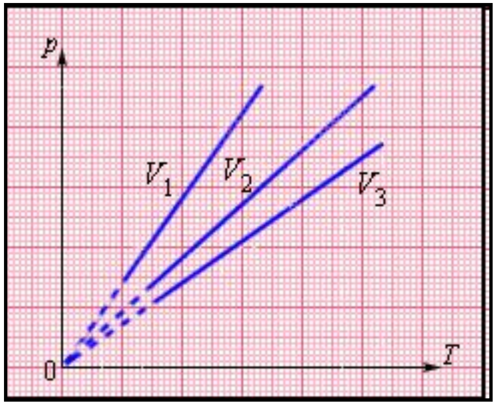
Изобарный процесс

$$\begin{cases} \nu = const \\ P = const \end{cases} \Rightarrow \quad \frac{V}{T} = const$$



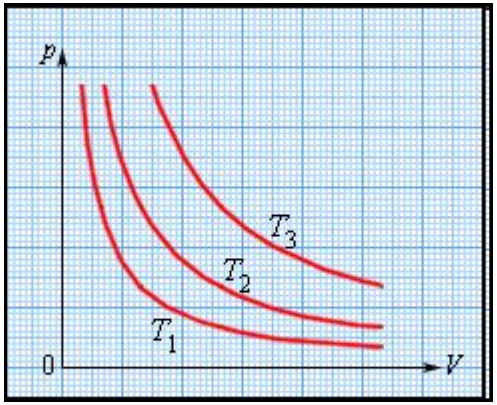
Изохорный процесс

$$\begin{cases} \nu = const \\ V = const \end{cases} \Rightarrow \quad \frac{P}{T} = const$$



Изотермический процесс

$$\begin{cases} \nu = const \\ T = const \end{cases} \Rightarrow \quad PV = const$$



Пример 1.

При сжатии газа его объем уменьшился на 2 л, а давление увеличилось в 2 раза. Найти первоначальный объем газа V_1.

Дано:

$$\Delta V = 2л = 2\cdot 10^{-3}\, м^3$$

$$\frac{P_2}{P_1} = 2$$

$$V_1 - ?$$

Решение:

$$\begin{cases} \nu = const \\ T = const \end{cases}$$

$$PV = const$$

$$P_1V_1 = P_2V_2$$

$$\begin{cases} V_2 = V_1 - \Delta V \\ P_2 = 2P_1 \end{cases} \Rightarrow \boxed{V_1 = 2\Delta V = 4\cdot 10^{-3}\,(м^3)}$$

Пример 2.

Определить на сколько изменилась масса гелия, находящегося в баллоне объемом 0,25 м^3 под давлением 10^6 Па при температуре 20^{0}С, если из баллона была выпущена часть массы газа, после чего давление понизилось до 10^5 Па, а температура уменьшилась до 10^{0}С.

Дано:

$\mu = 4 \cdot 10^{-3}$ кг/моль
$V = 0{,}25$ м^3
$T_1 = 293$ K
$P_1 = 10^6$ Па
$P_2 = 10^5$ Па
$T_2 = 283$ K

$\Delta m - ?$

Решение:

$$P_1 V = \frac{m_1}{\mu} R T_1 \qquad P_2 V = \frac{m_2}{\mu} R T_2$$

$$\Delta m = m_1 - m_2$$

$$\boxed{\Delta m = \frac{\mu V}{R}\left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2}\right)}$$

Ответ: 0,36 кг.

Пример 3.

Определить объем баллона со сжатым углекислым газом, находящимся под давлением в 100 атмосфер при температуре 27^{0}С, если при нормальных условиях то же количество углекислого газа занимает объем 1,3 м^3.

Нормальные условия: T_0=273К, P_0=760 мм.рт.ст=$1\cdot10^5$Па.

Дано:

T_0=273K
T=300K
V_0=1,3м^3
P=100атм=$10\cdot10^6$Па
P_0=1атм=$10\cdot10^4$Па

V–?

Решение:

$$m = const \quad \Rightarrow \quad \frac{P_0V_0}{T_0} = \frac{PV}{T}$$

$$\boxed{V = \frac{P_0V_0T}{PT_0}}$$

Ответ: 0,014 м^3.

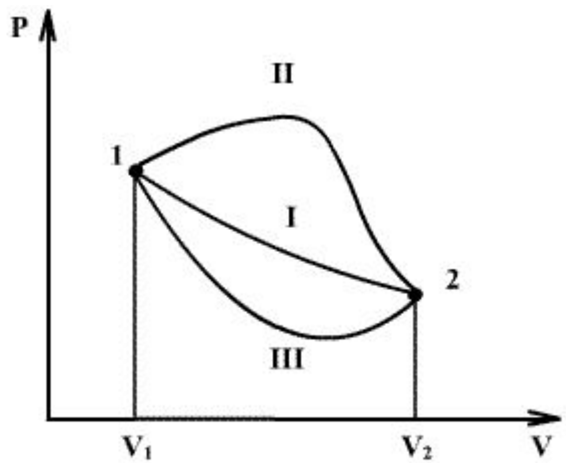
Работа газа.

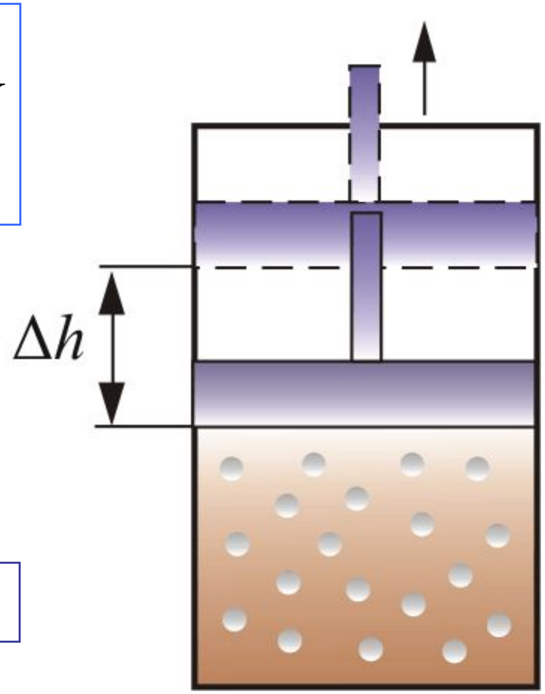
Изменение объема при изобарном нагревании: $\Delta V = \Delta h \cdot S$

Газ совершает элементарную работу: $\delta A = p \cdot dV$

Полная работа, совершенная газом:

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV$$



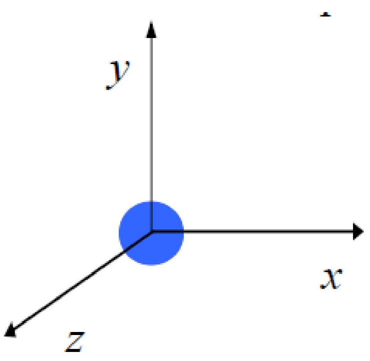


Работа газа есть функция процесса

Внутренняя энергия газа.

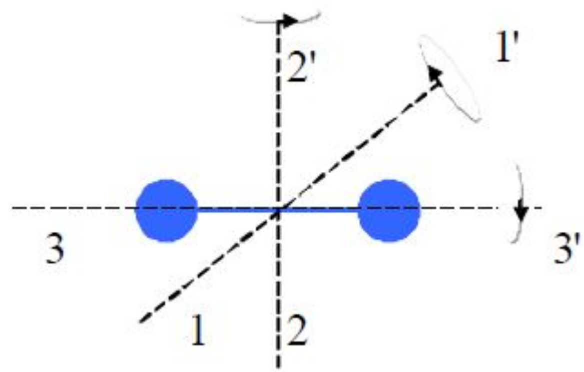
Числом степеней свободы называется наименьшее число независимых координат, которое необходимо ввести, чтобы определить положение тела в пространстве. i – число степеней свободы.

Для молекулы одноатомного газа число степеней свободы $i = 3$.



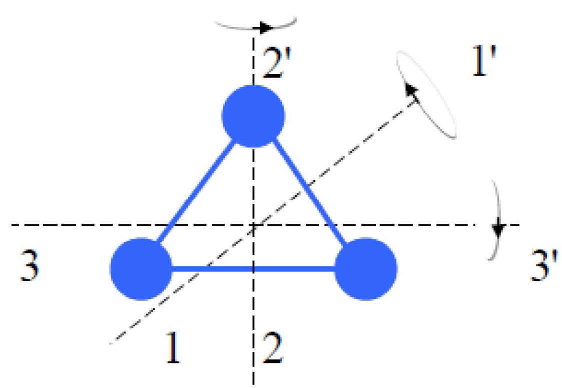
Для молекулы двухатомного газа число степеней свободы $i = 5$.

Двухатомная жестко связанная молекула



Для молекулы трёхатомного газа число степеней свободы $i = 6$.

Трёхатомная молекула - жестко связанная молекула.



Закон о равнораспределении энергии по степеням свободы утверждает, если система частиц находится в состоянии термодинамического равновесия, то средняя кинетическая энергия хаотического движения молекул, приходящаяся на 1 степень свободы *поступательного и вращательного* движения, равна $\frac{1}{2}kT$.

$$\overline{E}_к = \frac{i}{2}kT,$$

k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура газа.

Внутренняя энергия U **идеального газа** – это сумма кинетических энергий всех его молекул.

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

Внутренняя энергия является функцией состояния системы.

$$\Delta U = U_2 - U_1,$$

$$\Delta U = \frac{i}{2}\frac{m}{M}R(T_2 - T_1).$$

Внутренняя энергия одноатомного газа

$$\boxed{U = \frac{3}{2}\frac{m}{M}RT}$$

Изменение внутренней энергии одноатомного газа

$$\boxed{dU = \frac{3}{2}\frac{m}{M}RdT}$$

Работа газа

$$\boxed{\delta A = p \cdot dV}$$

Первое начало термодинамики

$$\boxed{\delta Q = dU + \delta A}$$

Количество теплоты, переданное телу, расходуется на изменение внутренней энергии тела и совершение телом работы над внешними телами.

Изобарный процесс

$$\begin{cases} \nu = const \\ P = const \end{cases} \Rightarrow \qquad \boxed{\delta Q = dU + pdV}$$

Изохорный процесс

$$\begin{cases} \nu = const \\ V = const \end{cases} \Rightarrow \boxed{A = 0} \Rightarrow \boxed{\delta Q = dU}$$

Изотермический процесс

$$\begin{cases} \nu = const \\ T = const \end{cases} \Rightarrow \boxed{dU = 0} \Rightarrow \boxed{\delta Q = \delta A}$$

Адиабатный процесс

$$\boxed{\delta Q = 0} \Rightarrow \boxed{\delta A = -dU}$$

Пример 1.

В стальном баллоне находится гелий массой 0,5 кг при температуре 10 ^{0}С. Как изменится внутренняя энергия гелия, если его температура повысится до 30 ^{0}С?

Дано:

$m = 0{,}5$ кг
$T_1 = 283$ К
$T_2 = 303$ К
$M = 4\cdot10^{-3}$ кг/моль

ΔU - ?

Решение:

$$U_1 = \frac{3}{2}\frac{m}{M}RT_1. \qquad U_2 = \frac{3}{2}\frac{m}{M}RT_2.$$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \frac{3}{2}\frac{m}{M}RT_2 - \frac{3}{2}\frac{m}{M}RT_1 = \frac{3}{2}\frac{m}{M}R(T_2 - T_1)$$

$$\boxed{\Delta U = \frac{3}{2}\frac{m}{M}R\Delta T}$$

Ответ:31,2 кДж.

Пример 2.

Какова внутренняя энергия гелия, заполняющего аэростат объёмом 50 м^3 при давлении 80 кПа?

Дано:

V = 50 м^3
p = 80 кПа=$8\cdot10^4$ Па
U - ?

Решение:

$$U = \frac{3}{2}\frac{m}{M}RT \qquad PV = \frac{m}{M}RT$$

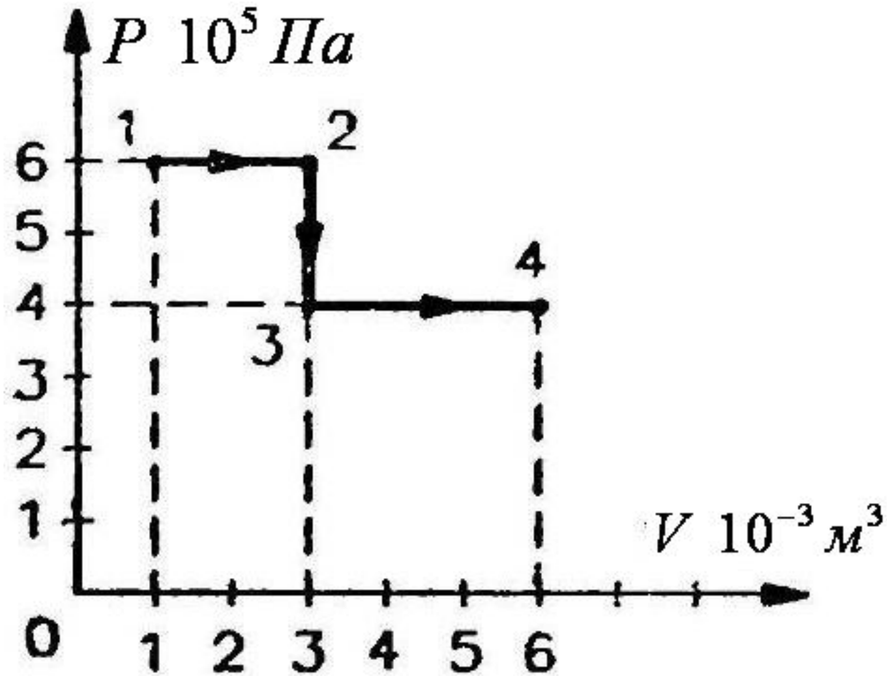
$$\boxed{U = \frac{3}{2}pV}$$

Ответ: 6 МДж.

Пример 3.

Идеальный газ переходит из состояния 1 в состояние 4 так, как показано на рисунке. Вычислите работу, совершаемую газом.

Дано:



Решение:

$$A = A_{12} + A_{23} + A_{34}$$

$$A_{12} = p_1(V_2 - V_1)$$

$$A_{23} = 0, т.к. \Delta V = 0$$

$$A_{34} = p_3(V_4 - V_3)$$

Ответ: 2,4 кДж.

Пример 4.

Какую работу совершает идеальный газ в количестве 2 моль при его изобарном нагревании на 5 ^{0}С?

Дано:

$$\nu = 2 моль$$
$$P = const$$
$$\Delta T = 5K$$

$$A - ?$$

Решение:

$$A = p\Delta V$$

$$pV_1 = \frac{m}{M} RT_1; \quad pV_2 = \frac{m}{M} RT_2$$

$$pV_2 - pV_1 = \frac{m}{M} R(T_2 - T_1)$$

$$p\Delta V = \frac{m}{M} R\Delta T$$

$$\boxed{A = \frac{m}{M} R\Delta T}$$

Ответ: 83,1 Дж.

Пример 5.

В закрытом баллоне находится газ. При охлаждении его внутренняя энергия уменьшилась на 500 Дж. Какое количество теплоты отдал газ? Совершил ли он работу?

Дано:	*Решение:*
$\Delta U = -500\,Дж$	Газ находится в закрытом баллоне (V = const) → ΔV = 0.
$Q - ?$	
$A - ?$	Газ работу не совершает $A = p\Delta V \Rightarrow A = 0.$

$$\boxed{Q = \Delta U}$$

$$\boxed{Q = \Delta U = -500\,Дж}$$

- Газ выделяет теплоту

Ответ: A=0, Q=-500 Дж.

Пример 6.

Для изобарного нагревания газа, количество вещества которого 400 моль, на 300 К ему сообщили количество теплоты 5,4 МДж. Определите работу газа и изменение его внутренней энергии.

Дано:

$$\nu = 400 моль$$
$$P = const$$
$$\Delta T = 300 K$$
$$Q = 5{,}4 МДж$$

$$A - ?\ \Delta U - ?$$

Решение:

$$Q = \Delta U + A$$

$$A = p\Delta V = \frac{m}{M} R\Delta T = \nu R\Delta T$$

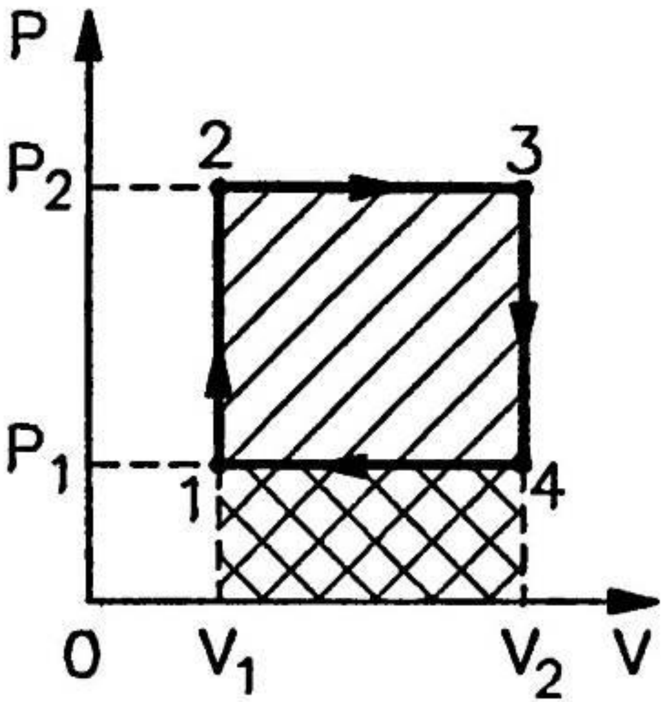
$$\Delta U = Q - A$$

Ответ: A=1 МДЖ, ΔU=4,4 МДж.

Пример 7.

Найти работу тепловой машины за один цикл, изображенный на рисунке.

Дано:



Решение:

Работа газа численно равна площади прямоугольника 1234:

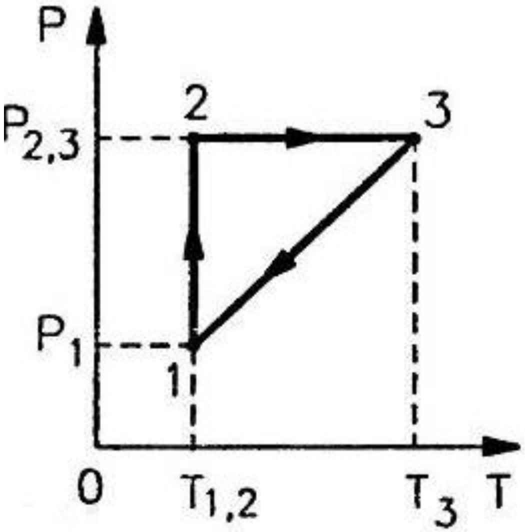
$$A = S_{1234}$$

$$\boxed{A = (p_2 - p_1)\cdot(V_2 - V_1)}$$

Пример 8.

Какую работу – положительную или отрицательную – совершает газ за один цикл (см. рисунок)? На каких участках количество теплоты поглощается, отдаётся?

Дано:



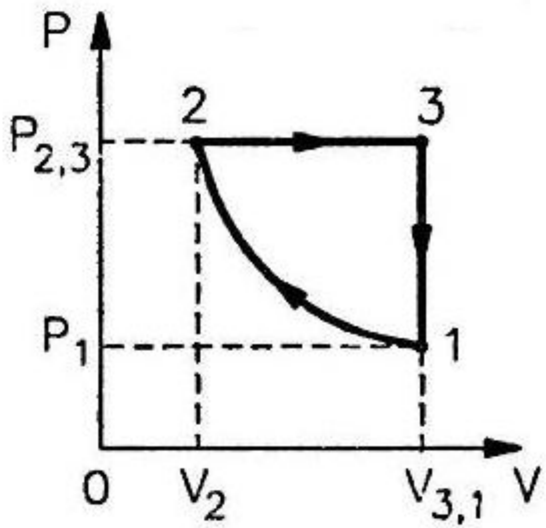
Решение:

Перенесём этот график на диаграмму (pV).

1→2: T=const, p↑ → V↓ - изотермическое сжатие.

2→3: p=const, T↑ → V↑ - изобарное расширение.

3→1: p↓ и T↓ → V=const – изохорное охлаждение.



1→2: $A_{12}<0$, $\Delta U_{12}=0$, $Q_{12}<0$

2→3: $A_{23}>0$, $\Delta U_{23}>0$, $Q_{23}>0$

3→1: $A_{31}=0$, $\Delta U_{31}<0$, $Q_{31}<0$

Теплоемкость идеального газа

Теплоемкостью тела называется физическая величина, численно равная количеству теплоты, которое необходимо сообщить телу, чтобы изменить его температуру на один градус: $C_{тела} = \dfrac{\partial Q}{dT}$.

Удельная теплоёмкость c – это физическая величина, равная количеству теплоты, которое необходимо сообщить единице массы этого вещества, чтобы нагреть его на один градус: $C_{уд} = c = \dfrac{\partial Q}{m dT}$.

Молярная теплопроводность C – это физическая величина, равная количеству теплоты, которое необходимо сообщить одному молю вещества, чтобы нагреть его на один градус: $C_{мол} = C = \dfrac{\partial Q}{\frac{m}{\mu} dT}$.

Молярная теплоемкость идеального газа при постоянном объеме C_V

$$\boxed{C_V = \frac{i}{2} R\,,}$$

i – число степеней свободы молекул газа.

Молярная теплоемкость идеального газа при постоянном давлении C_P

$$\boxed{C_P = \frac{i+2}{2} R}$$

Уравнение Майера: $\boxed{C_p = C_V + R\,.}$

Отношение теплоемкостей при постоянном давлении и при постоянном объеме обозначим буквой γ.

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{c_p}{c_v}.$$

γ называется коэффициентом Пуассона.

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

Классическая теория теплоемкости

1) Молярная теплоемкость газа определяется только числом степеней свободы его молекул и значением универсальной газовой постоянной R.

2) Газы, молекулы которых построены из одинакового числа атомов, должны иметь одинаковые молярные теплоемкости. Например, молекулы газов O_2, N_2, H_2 имеют число степеней свободы $i = 5$, следовательно, C_p и C_V для них одинаковы.

3) Молярные теплоемкости C_p и C_V не зависят от температуры.

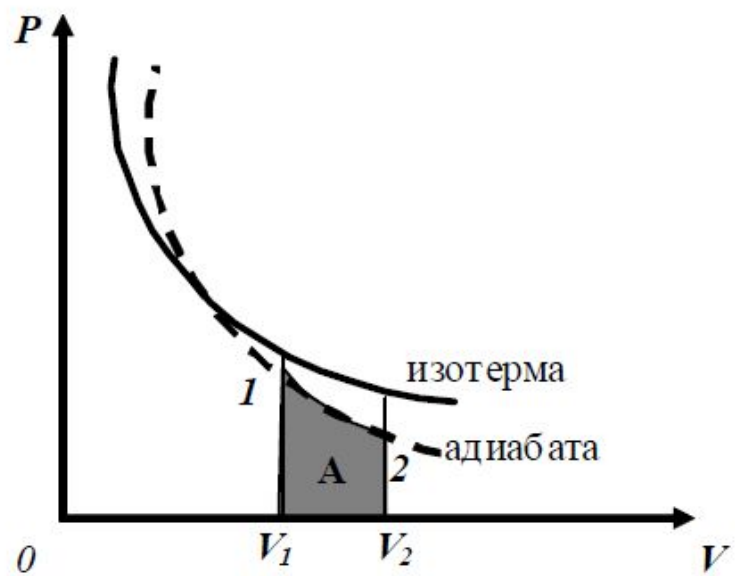
Адиабатический процесс

Адиабатным (адиабатическим) процессом называется процесс, идущий без теплообмена с окружающей средой.

$dQ = 0$ – уравнение адиабатного процесса.

$$\boxed{PV^{\gamma} = const.}$$

Это уравнение адиабатного процесса.



Второе начало термодинамики

Обратимыми процессами называют процессы перехода системы из одного равновесного состояния в другое, которые можно провести в обратном направлении через ту же последовательность промежуточных равновесных состояний. При этом сама система и окружающие тела возвращаются к исходному состоянию.

Процессы превращения механической работы во внутреннюю энергию тела являются необратимыми из-за наличия трения, процессов диффузии в газах и жидкостях, процессы перемешивания газа при наличии начальной разности давлений и т. д. Все реальные процессы необратимы, но они могут сколь угодно близко приближаться к обратимым процессам. Обратимые процессы являются идеализацией реальных процессов.

Второе начало термодинамики

Формулировка Клаузиуса: *теплота не может самопроизвольно переходить от тела менее нагретого к телу более нагретому.*

Формулировка Томсона: *невозможен круговой процесс, единственным результатом которого было бы совершение работы за счёт охлаждения теплого резервуара (уменьшения его внутренней энергии).*

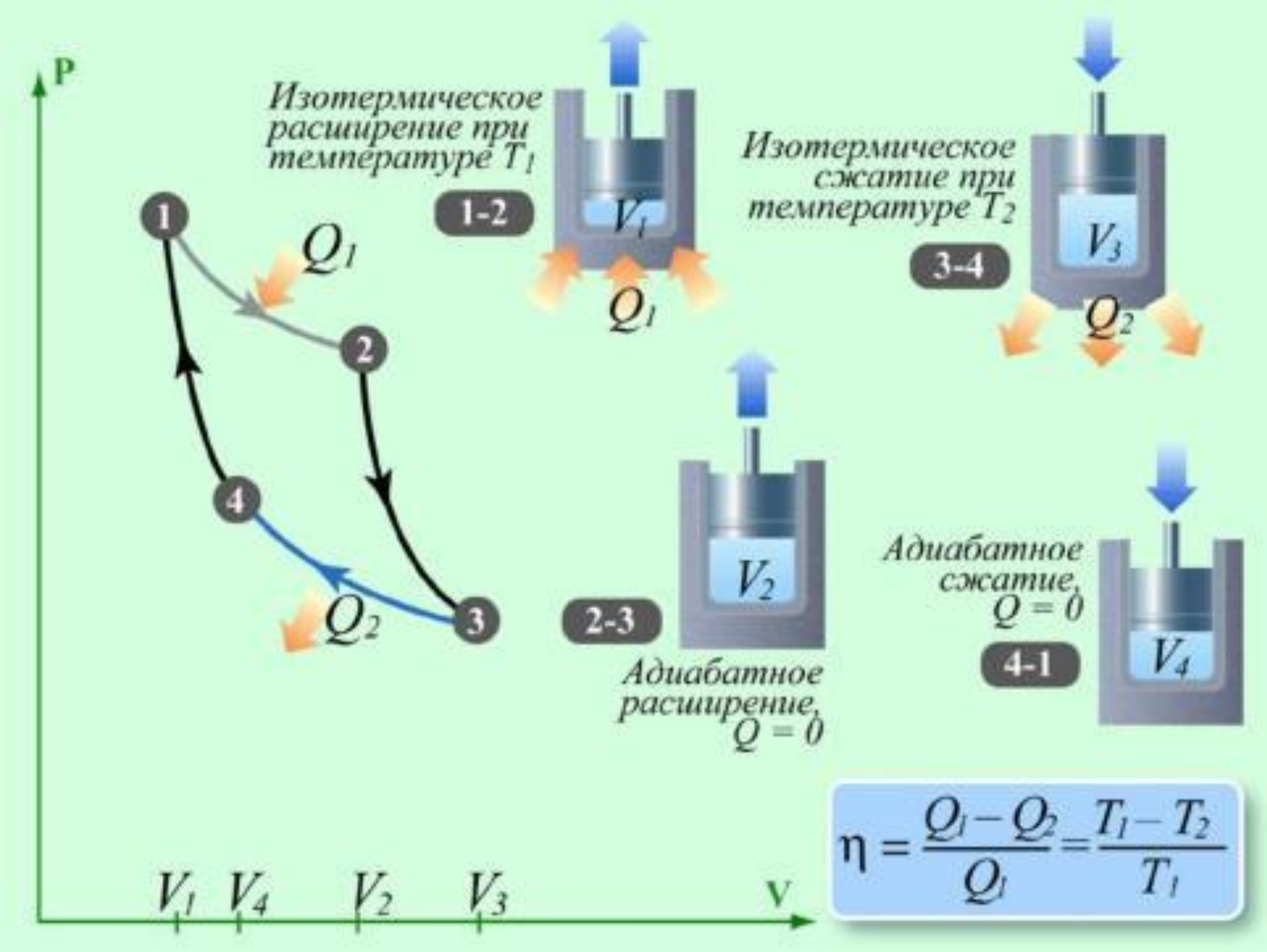
Энтропия

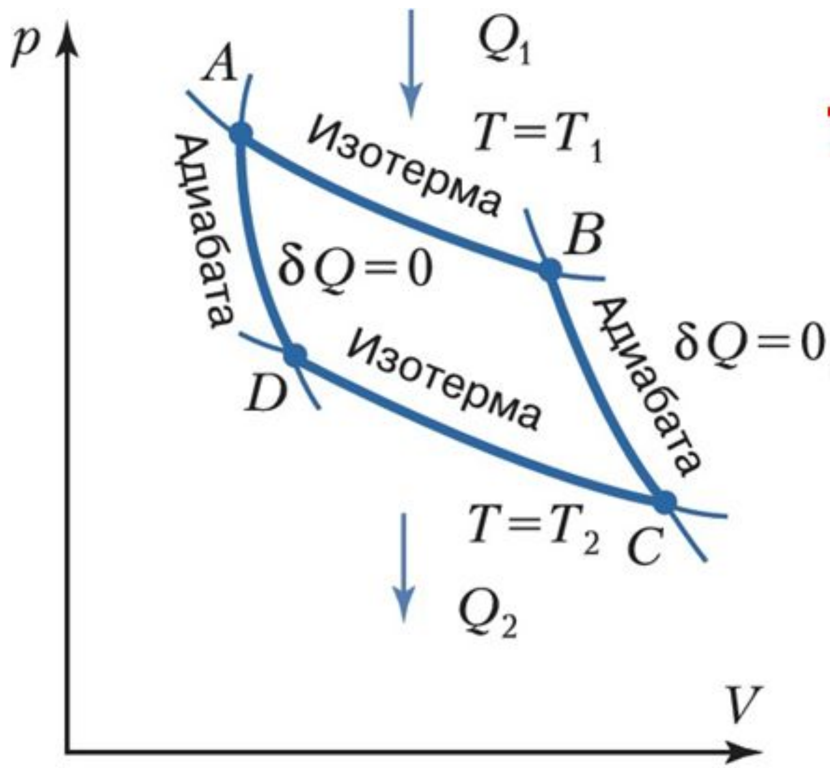
энтропия S – *это функция состояния термодинамической системы, приращение которой равно приведенной теплоте обратимого перехода системы из произвольного начального состояния 1 в произвольное конечное состояние 2:* $S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$ или в дифференциальной форме $dS = \frac{\delta Q}{T}$, где δQ – элементарное количество теплоты, полученное термодинамической системой из внешней среды в обратимом процессе, T – температура термодинамической системы.

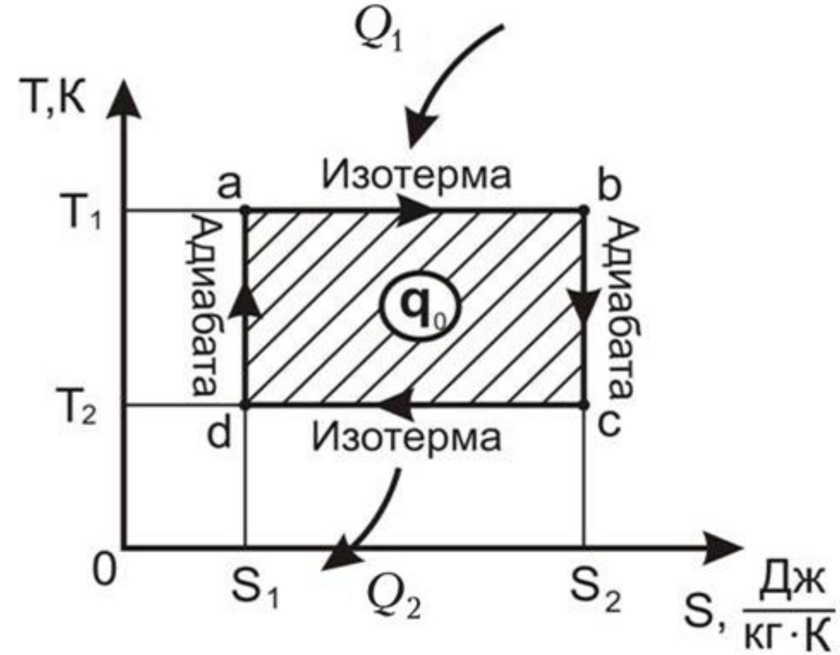
закон возрастания энтропии:

в любом процессе, который осуществляется в адиабатически изолированной системе, энтропия либо возрастает, либо остаётся постоянной.

Цикл Карно


P
V
1
2
3
4
Q_1
Q_2
V_1
V_4
V_2
V_3
Изотермическое расширение при температуре T_1
1-2
Изотермическое сжатие при температуре T_2
3-4
2-3
Адиабатное расширение, $Q = 0$
Адиабатное сжатие, $Q = 0$
4-1
$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$





Коэффициент полезного действия тепловой машины определяется

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}.$$

Первая теорема Карно: КПД любой тепловой машины не может быть больше КПД машины Карно.

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \le \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Вторая теорема Карно: КПД машины Карно не зависит от устройства машины и вида работающего вещества, а определяется только температурой нагревателя и холодильника.

$$\eta_{ц.Карно} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Газ Ван-дер-Ваальса

Уравнение Менделеева-Клапейрона достаточно хорошо описывает газы приближенные к идеальным.

$$\boxed{PV = \nu RT}$$

Для реального газа приходится учитывать потенциальную энергию взаимодействия молекул между собой.

На молекулы газа действуют силы притяжения и отталкивания.

Простейшим уравнением состояния, описывающим неидеальный газ, является уравнение, предложенное в 1873 г. Иоханнесом Дидериком Ван-дер-Ваальсом

Силы притяжения внутри газа в среднем скомпенсированы для каждой отдельной молекулы.

На молекулы, расположенные в тонком слое вблизи стенки сосуда, действует **сила притяжения** со стороны других молекул, направленная внутрь газа, которая создает давление, добавочное к создаваемому самой стенкой. Это давление иногда называют внутренним давлением. Для суммарного давления внутри газа можно записать:

$$P' = P + \frac{a_0 N^2}{V^2}$$

P - давление газа, которое действует на стенку сосуда, a_0 постоянная, определяемая физико-химическими характеристиками молекул газа, *N* - число молекул газа в объеме *V*.

Обозначим $a = a_0 N_A^{\ 2}$

Тогда выражение для давления примет вид $\boxed{P' = P + \frac{a\,\nu^2}{V^2}}$

Сила отталкивания проявляется во всём объёме газа и зависит от расстояния между молекулами. Поэтому необходимо ввести поправку, учитывающую объём, занимаемый молекулами. Её величина будет пропорциональна общему числу молекул *N*, а также зависеть от их физико-химических свойств.

Тогда свободный от молекул объем можно определить следующим образом:

$$V^{/} = V - b_0 N,$$

V – объем сосуда с газом, b_0 - коэффициент, определяемый свойствами молекул.

Обозначим $$b = b_0 N_A$$

Получим выражение для объема

$$\boxed{V^{/} = V - b\nu}$$

Если в левой части уравнения Менделеева – Клапейрона провести замену

$$P'V' = \left(P + \frac{a\nu^2}{V^2}\right)(V - b\nu),$$

то получится **уравнение Ван-дер-Ваальса**:

$$\boxed{\left(P + \frac{a\nu^2}{V^2}\right)(V - b\nu) = \nu RT}$$

Газ, описываемый уравнением Ван-дер-Ваальса называется ***газом Ван-дер-Ваальса***.