

Молекулярно-кинетическая теория идеальных газов

Доцент Кравцова О.С.

1.Статистический и термодинамический методы

Молекулярная физика и термодинамика – разделы физики, в которых изучаются зависимости свойств тел от их строения, взаимодействия между частицами, из которых состоят тела, и характера движения частиц.

Статистический метод – это метод исследования систем из большого числа частиц, оперирующий **статистическими** закономерностями и **средними** (усредненными) значениями физических величин, характеризующих всю систему.

Термодинамический метод – это метод исследования систем из большого числа частиц, оперирующий величинами, характеризующими **систему в целом** (например, давление, объем, температура) при различных **превращениях энергии**, происходящих в системе, **не учитывая** при этом внутреннего строения изучаемых тел и характера движения отдельных частиц.

Идеальный газ

Физическая модель, согласно которой:

- 1) собственный объем молекул газа пренебрежимо мал по сравнению с объемом сосуда;
- 2) между молекулами газа отсутствуют силы взаимодействия;
- 3) столкновения молекул газа между собой и со стенками сосуда абсолютно упругие.

2. Изопроеессы

Уравнение Клапейрона

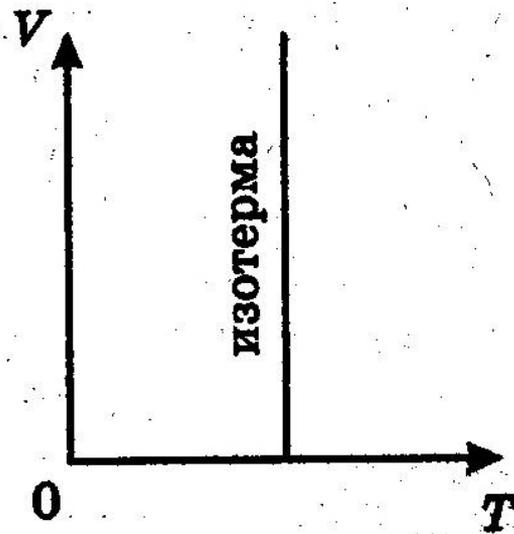
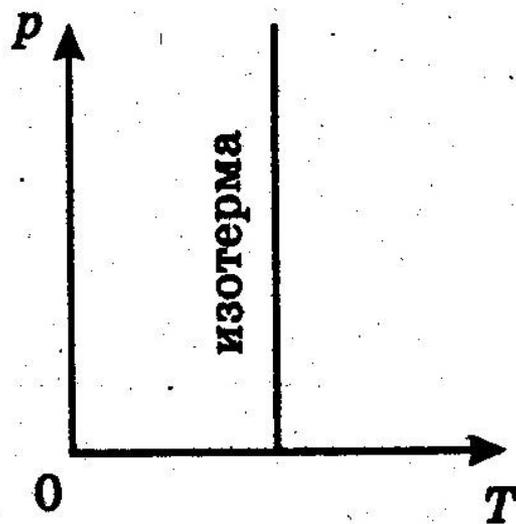
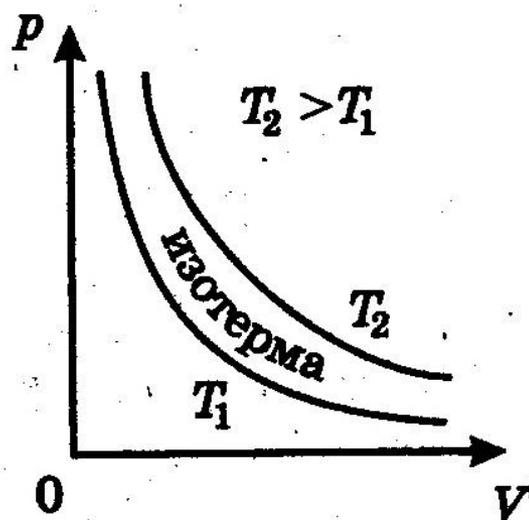
$$\frac{PV}{T} = \text{const}$$

Закон Бойля — Мариотта (изотермический процесс)

при $T = const$ и $m = const$

$$104) p_1 V_1 = p_2 V_2$$

Здесь T — абсолютная температура газа, m — масса газа (кг), p_1 и V_1 — давление (Па) и объем газа (m^3) в первом состоянии, p_2 и V_2 — давление (Па) и объем (m^3) газа во втором состоянии.

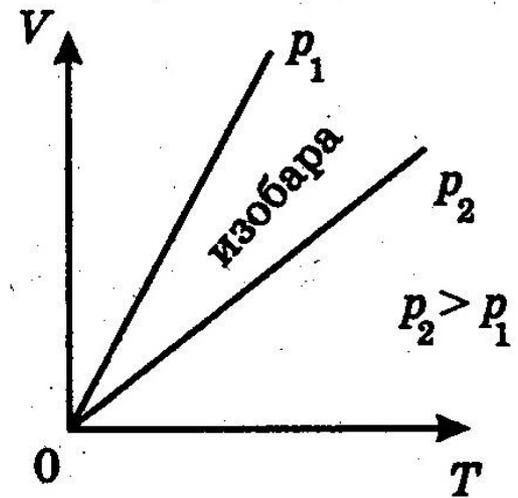
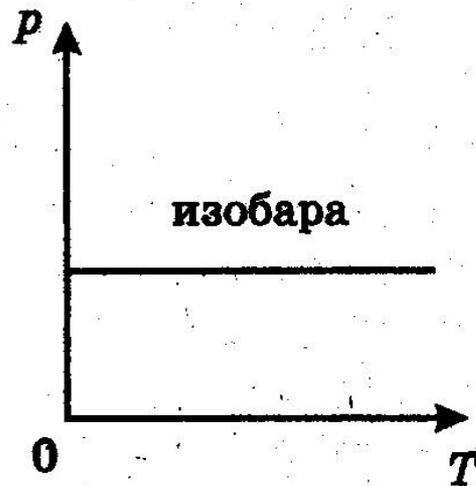
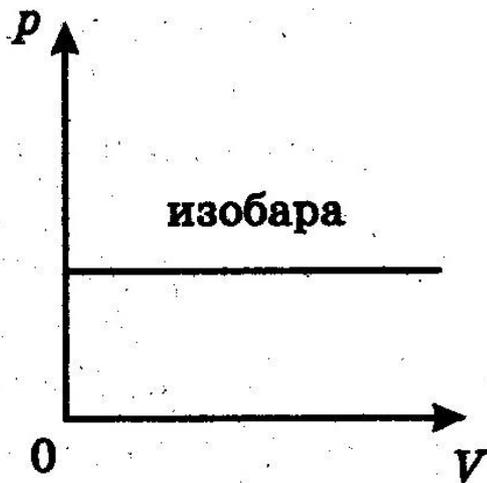


Закон Гей-Люссака (изобарный процесс)

при $p = \text{const}$ и $m = \text{const}$

$$105) \frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

Здесь p — давление газа (Па), m — масса газа (кг), V_1 и T_1 — объем (м^3) и абсолютная температура (К) газа в первом состоянии, V_2 и T_2 — объем (м^3) и абсолютная температура (К) газа во втором состоянии.

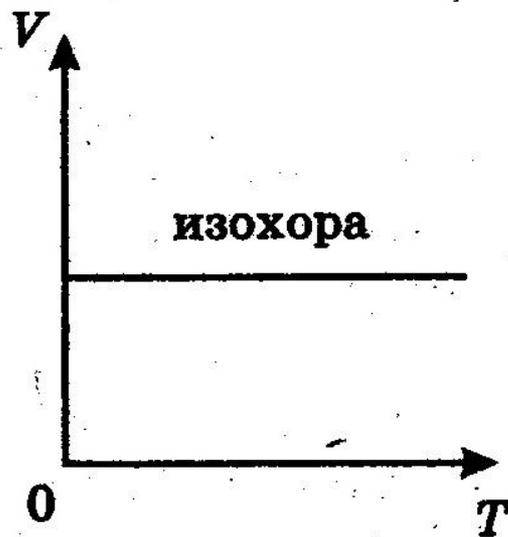
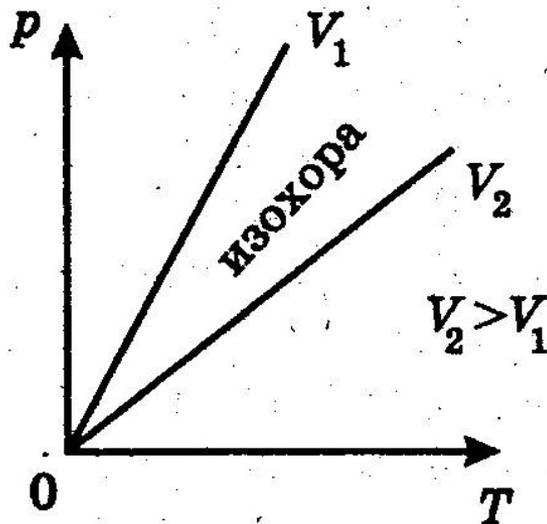
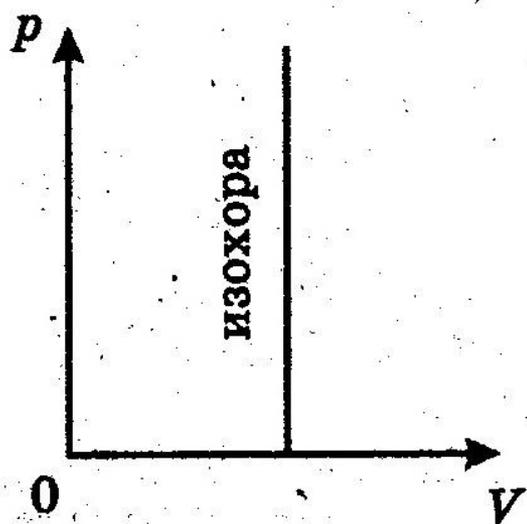


Закон Шарля

при $V = const$ и $m = const$

$$106) \frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

Здесь V — объем газа (m^3), m — масса газа (кг), p_1 и T_1 — давление (Па) и абсолютная температура (К) газа в первом состоянии, p_2 и T_2 — давление (Па) и абсолютная температура (К) газа во втором состоянии.



ЗАКОН ДАЛЬТОНА:

Давление смеси идеальных газов равно сумме парциальных давлений, входящих в нее газов.

$$P = P_1 + P_2 + \dots + P_n$$

Уравнение Клапейрона – Менделеева

$$PV_m = RT$$

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

$$P = nkT$$

Основное уравнение молекулярно-кинетической теории газов

$$p = \frac{1}{3} n m_0 \overline{v^2}$$

$$\overline{E} = \frac{3}{2} kT$$

$$p = \frac{2}{3} n \overline{E}$$

$$\langle v_{\hat{E}\hat{A}} \rangle = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

Закон Максвелла о распределении молекул идеального газа по скоростям

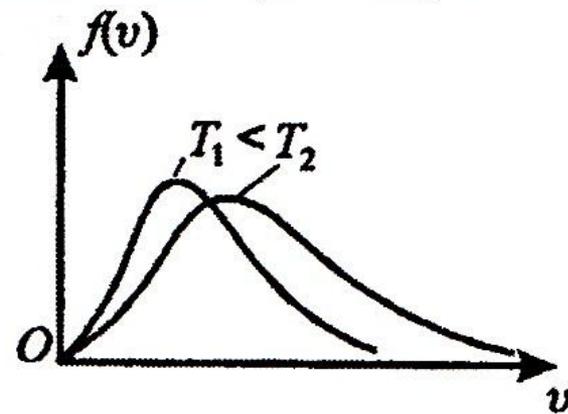
В газе, находящемся в состоянии равновесия при данной температуре, устанавливается некоторое стационарное, не меняющееся со временем распределение молекул по скоростям. Это распределение описывается функцией $f(v)$, называемой **функцией распределения молекул по скоростям**, которая определяет относительное число молекул, скорости которых лежат в интервале от v до $v + dv$, т.е.

$$\frac{dN(v)}{N} = f(v)dv.$$

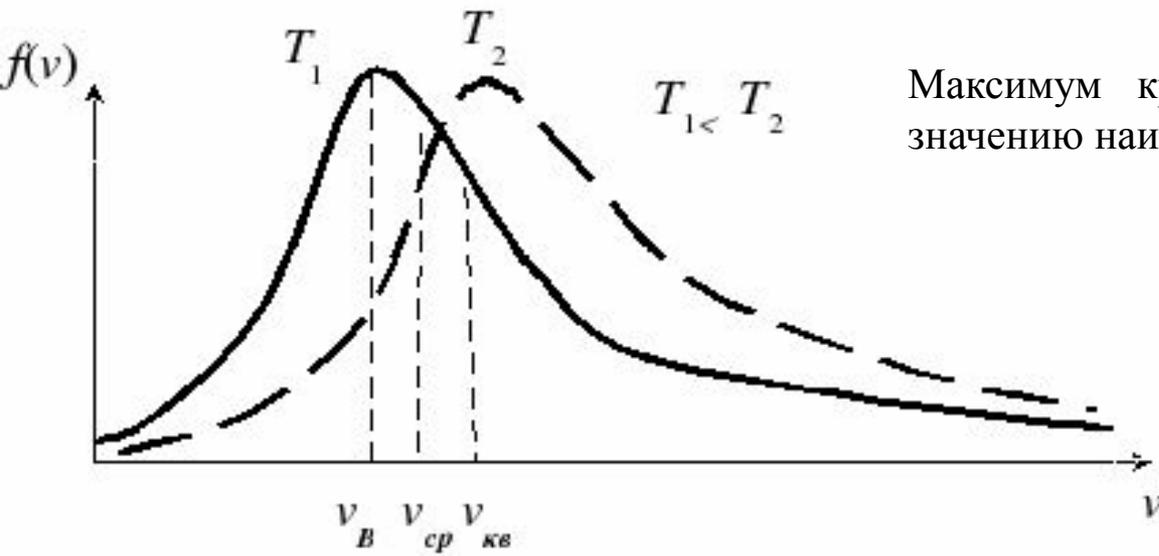
Закон Максвелла

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2kT} \right).$$

Эта функция удовлетворяет **условию нормировки**



$$\int_0^{\infty} f(v)dv = 1.$$



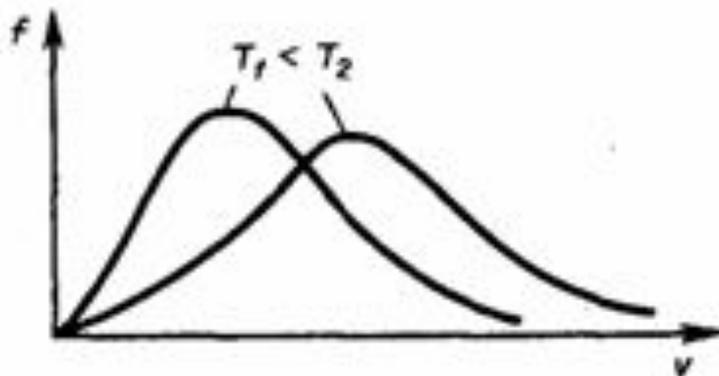
Максимум кривой на рис. 1.6 соответствует значению наиболее вероятной скорости v_B

Рис. 1.6. Распределение молекул идеального газа по скоростям

Скорости, характеризующие состояние газа

| Наиболее вероятная скорость v_B | Средняя скорость $\langle v \rangle$ | Средняя квадратичная скорость $\langle v_{кв} \rangle$ |
|-----------------------------------|---|---|
| $v_B = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}$ | $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} = 1,13v_B$ | $\langle v_{кв} \rangle = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} = 1,22v_B$ |

1. Из формулы наиболее вероятной скорости следует, что при повышении температуры максимум функции распределения молекул по скоростям сместится вправо (значение наиболее вероятной скорости становится больше).
2. Площадь, ограниченная кривой, остается неизменной, поэтому при повышении температуры кривая распределения молекул по скоростям будет растягиваться и понижаться.
3. При нагревании газа доля молекул, обладающих малыми скоростями, уменьшается, а доля молекул с большими скоростями увеличивается.
4. Площадь, ограниченная кривой распределения и осью абсцисс, равна единице.



Барометрическая формула

В однородном поле тяготения Земли тепловое движение молекул приводит к некоторому стационарному состоянию газа, при котором давление газа с высотой убывает. Давление на высоте h газа с молярной массой μ относительно уровня моря, где давление p_0 считается нормальным, равно

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

Распределение Больцмана

Используя соотношения $p = nkT$, $\mu = m_0 N_A$,
 $R = kN_A$, получаем выражение

Так как $m_0 gh = W$ – потенциальная энергия
молекулы в поле тяготения, следовательно

Такое распределение называют **распределением
Больцмана** (распределение частиц по значениям
потенциальной энергии) для внешнего **потенциаль-
ного** поля.

Из него следует, что при постоянной температуре *плотность газа больше там, где меньше потенциальная энергия его молекул*. Если частицы имеют одинаковую массу и находятся в состоянии хаотического теплового движения, то *распределение Больцмана справедливо в любом внешнем потенциальном поле, а не только в поле сил тяжести*.

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{m_0 gh}{kT}\right)$$

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{W}{kT}\right)$$

$$\frac{n_1}{n_2} = \exp\left(-\frac{W_1 - W_2}{kT}\right)$$

Средняя длина свободного пробега молекул

Путь, который в среднем проходят молекулы между двумя последовательными столкновениями называется **средней длиной свободного пробега молекул**.

Минимальное расстояние, на которое сближаются при столкновении центры двух молекул, называется **эффективным диаметром молекулы d** .

Так как за 1с молекула проходит путь, равный средней арифметической скорости $\langle v \rangle$, и если $\langle z \rangle$ – **среднее число столкновений**, испытываемых одной молекулой газа за 1с, то средняя длина свободного пробега

$$\langle l \rangle = \frac{\langle v \rangle}{\langle z \rangle}$$

Можно показать, что $\langle z \rangle = \sqrt{2}\pi d^2 n \langle v \rangle$, откуда: $\langle l \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}$.

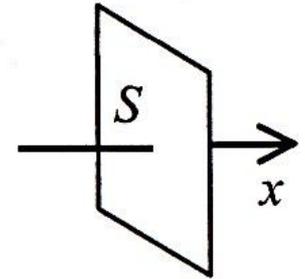
Явление переноса

Явлениями переноса называются необратимые процессы в *термодинамически неравновесных системах*, в которых происходит пространственный перенос энергии (теплопроводность), **массы** (диффузия), **импульса** (внутреннее трение).

Для простоты ограничимся *одномерными* случаями, выбрав ось x так, чтобы она была направлена *в направлении переноса*. Будем рассматривать потоки энергии, вещества и импульса упорядоченного движения частиц через единичную площадку ($S = 1$), перпендикулярную оси x , для идеального газа плотностью ρ , у которого

$\langle v \rangle$ – средняя скорость теплового движения молекул,

$\langle l \rangle$ – средняя длина свободного пробега.



Теплопроводность

Если в одной области газа средняя кинетическая энергия молекул больше, чем в другой, то с течением времени вследствие постоянных столкновений молекул происходит процесс выравнивания средних кинетических энергий молекул – выравнивание температур.

Перенос энергии (в форме теплоты) описывается законом Фурье.

Здесь j_E – *плотность теплового потока* – тепловая энергия, переносимая в единицу времени через единичную площадку, перпендикулярную оси x ,

λ – *коэффициент теплопроводности*,

$\frac{dT}{dx}$ – *градиент температуры* – скорость изменения температуры на единицу длины x в направлении нормали к этой площадке,

c_V – *удельная теплоемкость газа* при постоянном объеме (количество теплоты, необходимое для нагревания 1 кг газа на 1 К).

$$j_E = -\lambda \frac{dT}{dx}$$

$$\lambda = \frac{1}{3} c_V \rho \langle v \rangle \langle l \rangle$$

Диффузия

Явление диффузии заключается в том, что происходит самопроизвольное проникновение и перемешивание частиц двух соприкасающихся газов, жидкостей и даже твердых тел; диффузия сводится к обмену частицами (перенос масс) между этими телами, возникает и продолжается, *пока существует градиент плотности.*

Перенос массы (диффузия) для химически однородного газа подчиняется закону Фика.

Здесь j_m – **плотность потока массы** – масса вещества, диффундирующего в единицу времени через единичную площадку, перпендикулярную оси x ,

D – **коэффициент диффузии**,

$\frac{d\rho}{dx}$ – градиент плотности, равный скорости изменения плотности на единицу длины x в направлении нормали к этой площадке.

$$j_m = -D \frac{d\rho}{dx}$$

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle l \rangle$$

Внутреннее трение (вязкость)

Вследствие хаотического теплового движения молекул происходит обмен молекулами между слоями газа движущимися с различными скоростями, в результате чего импульс слоя, движущегося быстрее, уменьшается, а движущегося медленнее – увеличивается (происходит **перенос импульса** от одного слоя к другому). Это приводит к *торможению* слоя, движущегося быстрее, и *ускорению* слоя, движущегося медленнее.

Внутреннее трение описывается законом Ньютона.

Здесь j_p – **плотность потока импульса** – полный импульс, переносимый в единицу времени в положительном направлении оси x через единичную площадку, перпендикулярную оси x ,

η – **динамическая вязкость**,

dv/dx – градиент скорости, показывающий быстроту изменения скорости в направлении x , перпендикулярном направлению движения слоев газа.

$$j_p = -\eta \frac{dv}{dx}$$

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \langle v \rangle \langle l \rangle$$

Формулы для коэффициентов λ , D и η связывают коэффициенты переноса и характеристики теплового движения молекул.

Соотношения между λ , D и η :

$$\eta = \rho D$$

$$\frac{\lambda}{\eta c_V} = 1$$

Основы термодинамики

Важной **характеристикой** термодинамической системы является ее внутренняя энергия.

Внутренняя энергия - *однозначная функция* термодинамического состояния системы (при переходе системы из одного состояния в другое изменение внутренней энергии определяется разностью значений внутренней энергии этих состояний и не зависит от пути перехода). Положение тела в каждый момент времени характеризуется числом степеней свободы.

Число степеней свободы молекулы – число независимых переменных (координат), полностью определяющих положение системы в пространстве.

Средняя энергия молекулы равна:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{i}{2} kT \quad i = i_{\text{ПОСТ.}} + i_{\text{ВРАЩ.}} + 2i_{\text{КОЛЕБ.}}$$

Внутренняя энергия для произвольной массы идеального
газа:

$$U = \frac{i}{2} \frac{m}{M} RT$$

Первое начало термодинамики

Закон сохранения и превращения энергии, получил название *первого начала термодинамики*:

$$Q = \Delta U + A$$

количество теплоты , переданное системе, идет на изменение ее внутренней энергии и на совершение системой работы .

Удельная теплоемкость вещества – величина, равная количеству теплоты, необходимому для нагревания 1 кг вещества на 1 К:

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

Молярная теплоемкость - величина, равная количеству теплоты, необходимому для нагревания 1 моля вещества на 1 К:

$$C_m = \frac{\delta Q}{\nu dT}$$

Связь удельной и молярной теплоемкости:

$$C_m = cM$$

Уравнение Майера

$$C_P = C_V + R$$

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

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

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

γ - постоянная Пуассона.

**Применение первого начала
термодинамики к изопротессам.**

Изотермический процесс.

$$\Delta Q = A$$

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{m}{M} RT \frac{dV}{V} = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{m}{M} RT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

Изобарный процесс.

$$\Delta Q = C_V \frac{m}{M} R \Delta T + P \Delta V = C_P \frac{m}{M} \Delta T$$

Изохорный процесс.

$$\Delta Q = \Delta U$$

$$\Delta U = \frac{m}{M} C_V \Delta T$$

Адиабатный процесс - процесс, при котором отсутствует теплообмен между системой и окружающей средой.

$$Q = 0$$

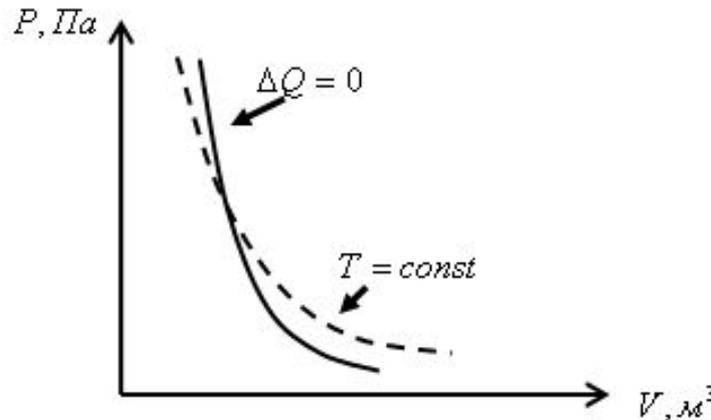
Все быстропротекающие процессы можно отнести к адиабатным.

Адиабатный процесс описывается *уравнением Пуассона*

$$PV^\gamma = \text{const}$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}$$

$$T^\gamma P^{\gamma-1} = \text{const}$$



$$A = -\Delta U$$

Рис. Адиабатный процесс

Термодинамический процесс называется *обратимым*, если он может происходить как в **прямом**, так и в **обратном направлении**. Причем, если такой процесс происходит сначала в прямом, а затем в обратном направлении и система возвращается в исходное состояние, то в окружающей среде и в этой системе не происходит никаких изменений. Всякий процесс, не удовлетворяющий этим условиям, является *необратимым*.

Энтропией называется функция состояния системы, дифференциалом которой является :

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

Для обратимых процессов изменение энтропии:

$$\Delta S_{\text{обр}} = 0, \quad \text{т.к.} \quad \oint \frac{dQ_{\text{обр}}}{T} = 0$$

- это выражение называется *равенство*

Клаузиуса.

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

$$\Delta S_{\text{необр}} > 0$$

это неравенство Клаузиуса.

При любом **необратимом процессе** в замкнутой системе энтропия возрастает ($dS > 0$).

Таким образом, для произвольного процесса,

$$\partial S \geq \frac{\partial Q}{T},$$

где, знак равенства – для обратимого процесса;
знак больше – для необратимого.

Тогда для замкнутой системы

$$dS \geq 0$$

– математическая запись второго начала

термодинамики.

Изменение энтропии в изо процессах:

| | | |
|-------------------------|--|------------------|
| Изохорический процесс: | $\Delta S = \frac{m}{\mu} C_V \ln \frac{T_2}{T_1},$ | Т.К. $V_1 = V_2$ |
| Изобарический процесс: | $\Delta S = \frac{m}{\mu} C_p \ln \frac{T_2}{T_1},$ | Т.К. $P_1 = P_2$ |
| Изотермический процесс: | $\Delta S = mR \ln \frac{V_2}{V_1},$ | Т.К. $T_1 = T_2$ |
| Адиабатический процесс: | $dQ = 0, \quad \text{то} \quad \Delta S = 0,$ изоэнтропийный процесс | |

Второе начало термодинамики

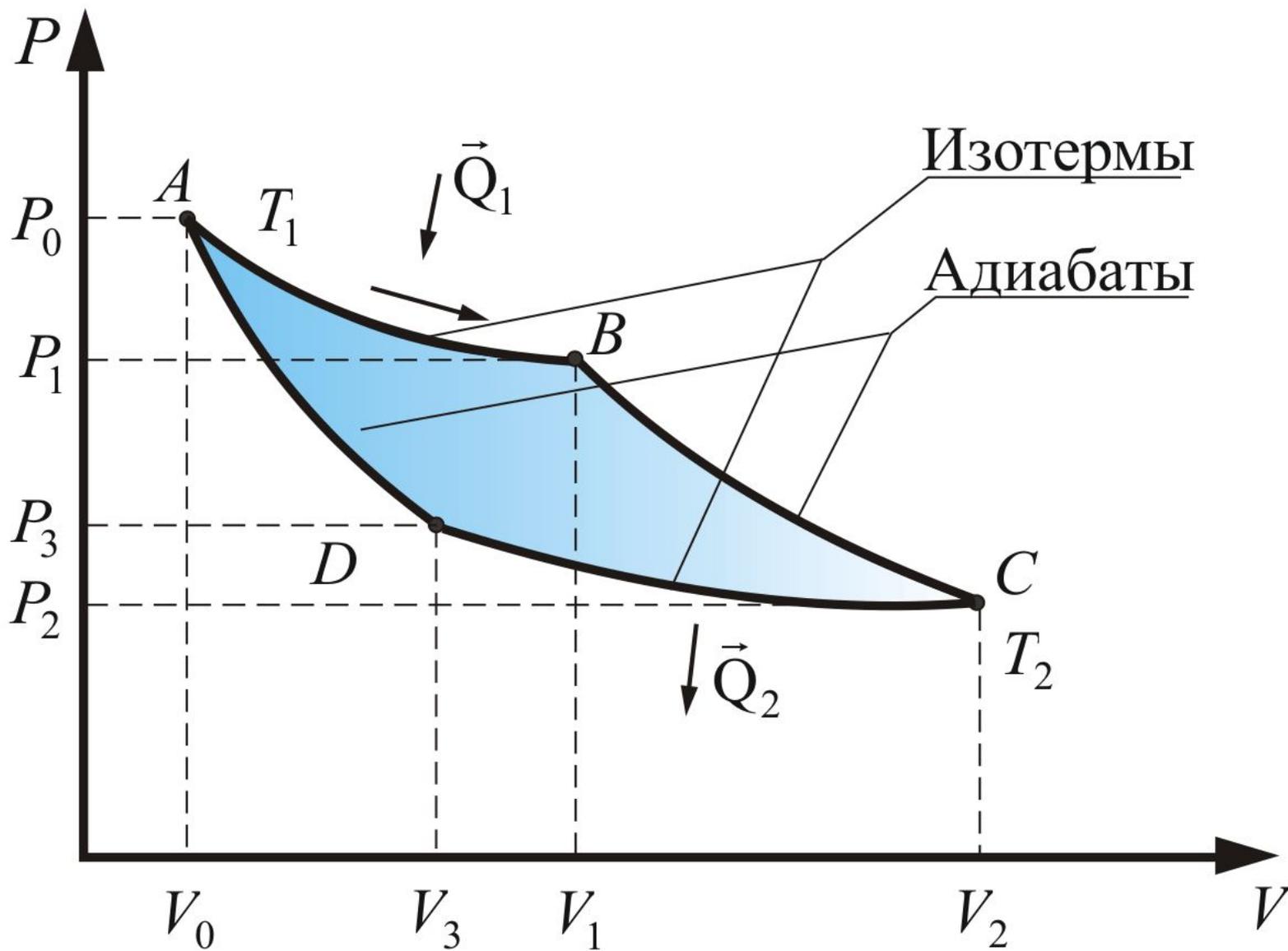
- 1) **по Кельвину:** невозможен круговой процесс, *единственным результатом* которого является превращение теплоты, полученной от нагревателя, в эквивалентную ей работу;
- 2) **по Клаузиусу:** невозможен круговой процесс, *единственным результатом* которого является передача теплоты от менее нагретого тела к телу более нагретому.

Математической формулировкой второго начала является выражение

$$dS \geq 0$$

Энтропия замкнутой системы при любых происходивших в ней процессах не может убывать (или увеличивается или остается неизменной).

Цикл Карно



Следствия:

- 1). КПД цикла Карно не зависит от рода рабочего тела.
- 2). КПД определяется только разницей температур нагревателя и холодильника.
- 3). КПД не может быть 100% даже у идеальной тепловой машины.
- 4). Невозможно создать вечный двигатель второго рода, работающий в тепловом равновесии без перепада температур.