

Молекулярно-кинетическая теория. Начала термодинамики.

5.1. Основные положения МКТ

Все вещества состоят из атомов и молекул, которые находятся в беспорядочном тепловом движении. Описание поведения таких систем посредством корпускулярных характеристик отдельных частиц является нереальным. Поэтому для получения информации о поведении таких систем вводится понятие термодинамической системы. Термодинамической называется система, состоящая из такого большого числа беспорядочно движущихся частиц, что поведение нескольких из них не способно изменить состояние системы в целом. Например: идеальный газ - это система материальных точек, движущихся беспорядочно, не взаимодействующих друг с другом на расстоянии и сталкивающихся абсолютно упруго.

Состояние термодинамической системы можно описывать двумя способами: 1) статистическим или вероятностным, который использует некоторые усредненные характеристики частиц системы, объединив их в виде макропараметров (давление p , объем V , температура T) и 2) термодинамическим, который рассматривает различные преобразования тепловой энергии в термодинамических системах.

Основным положением молекулярно-кинетической теории является беспорядочность (хаотичность) теплового движения, которая означает равную вероятность всех направлений движений и, как следствие, равнораспределение энергии по степеням свободы. Числом степеней свободы называется число независимых координат или уравнений, полностью определяющих положение тела в пространстве, например, для одноатомного газа число степеней свободы равно трем, для двухатомного - пяти, для многоатомного - шести..

Давление, как и в корпускулярной концепции, есть сила, действующая на единицу площади $p = F/S = d(mV)/S dt$. В термодинамической системе сила возникает как результат изменения импульса молекул при соударениях. Так же, как и в механике, давление измеряется в Международной системе единиц СИ в Паскалях: $1 \text{ Па} = 1 \text{ Н/м}^2$. В молекулярной физике давление всегда направлено перпендикулярно выбранной площадке, т.к. воздействие оказывает бесконечно большое число беспорядочно движущихся частиц и результирующая этого воздействия перпендикулярна площадке.

Объем - это часть пространства, занимаемого системой, в системе единиц СИ измеряется в м^3 .

Температура - это мера кинетической энергии беспорядочного теплового движения. В системе единиц СИ единицей измерения температуры является один Кельвин, 1К. Коэффициентом пропорциональности между средней кинетической энергией теплового движения одной молекулы и температурой служит постоянная Больцмана $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К :

$$\left\langle \frac{m_0 V^2}{2} \right\rangle = \frac{3}{2} kT$$

Молекула одноатомного газа имеет три степени свободы, на одну степень свободы приходится энергия **0,5кТ**. Для гармонического осциллятора число степеней свободы равно двум и энергия его равна **кТ**.

Макропараметры **P, V, T** связаны уравнением состояния. Для идеального газа - это уравнение Менделеева - Клапейрона:

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

Для реального газа приходится учитывать наличие сил притяжения и отталкивания между молекулами. Уравнение состояния реального газа было получено Ван-дер-Ваальсом и для одного моля имеет вид:

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

где **a** - поправка к давлению на силы притяжения, **b** - поправка на собственный объем молекул, обусловленный силами отталкивания.

Уравнение Ван-дер-Ваальса описывает не только газообразное состояние вещества, но и жидкое, а также двухфазное, соответствующее процессам конденсации и испарения.

Переход системы из одного состояния в другое описывается уравнением процесса, которое можно применять при условии неизменности числа частиц в системе, то есть при постоянстве массы системы.

Молекулярно-кинетическая теория позволяет качественно описать теплоемкость газов, ее зависимость от температуры, явления переноса (теплопроводность, диффузия, внутреннее трение или вязкость), законы Ома, Джоуля - Ленца, Видемана-Франца для постоянного тока. Количественное несоответствие выводов классической молекулярно-кинетической теории с экспериментальными данными нашло объяснение в квантовой теории.

Внутренней энергией системы называется совокупность всех видов энергии частиц системы, за исключением кинетической энергии системы как целого и потенциальной энергии в внешнем силовом поле. Обычно рассматривается только та часть внутренней энергии, которая меняется в данных процессах. Например, для идеального газа потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия равна нулю и внутренняя энергия равна лишь кинетической энергии теплового движения молекул

$$U = N \left\langle \frac{m_0 V^2}{2} \right\rangle,$$

где - N - число всех молекул.

Для одноатомного газа или поступательного движения молекул

любого идеального газа
$$U = N_A \frac{3}{2} \frac{m}{M} kT = \frac{3}{2} \frac{m}{M} RT ,$$

где - N_A - число частиц в 1 моле вещества, число Авогадро, $R = N_A k$ - универсальная газовая постоянная.

Внутренняя энергия идеального газа зависит лишь от температуры, числа степеней свободы i и количества газа:

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

Внутренняя энергия является функцией состояния, так как ее изменение зависит лишь от температуры начала и конца процесса и не зависит от того, каким был процесс перехода из одного состояния в другое.

5.3. Первое начало термодинамики как закон сохранения энергии в макроскопических процессах. Изопроеессы.

Для термодинамических систем также, как и в механике, справедлив закон сохранения энергии, который носит название первого начала термодинамики: количество тепла, сообщаемого системе, равно изменению внутренней энергии и работе системы

$$dQ = dU + dA.$$

Термодинамическая система может совершить работу только путем изменения своего объема (при постоянном объеме работа равна нулю), поэтому удобно работу представить в виде

$$dA = p dV.$$

Графически работа газа равна площади под кривой зависимости давления от объема (рис.3):

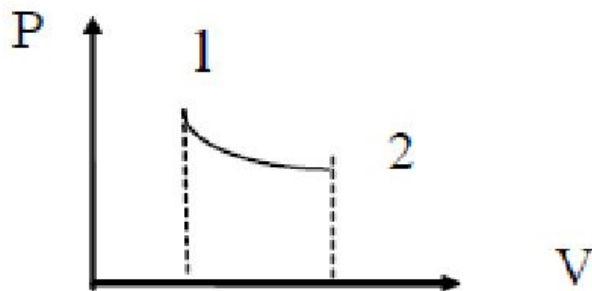


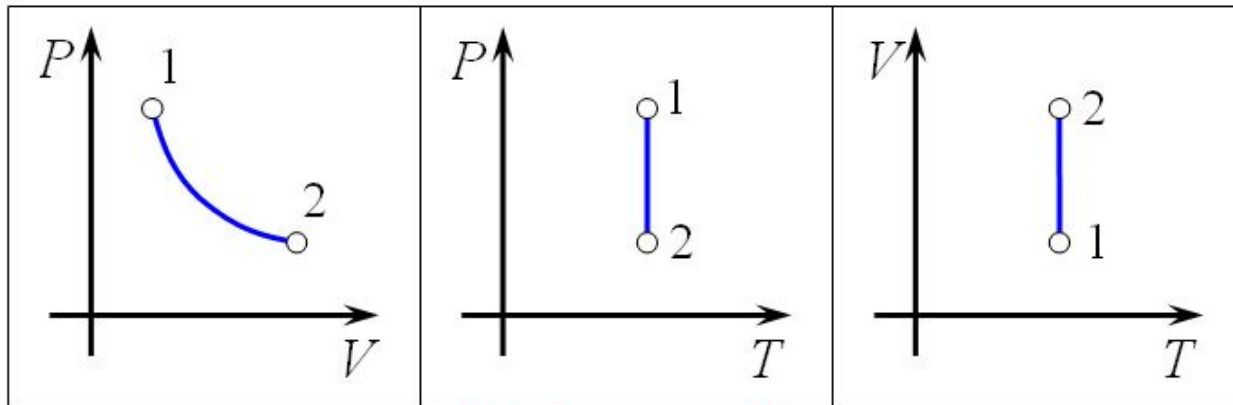
Рис.3 – Работа газа

Отсюда видно, что работа зависит от процесса, то есть работа не является функцией состояния в отличие от внутренней энергии. Следовательно, и количество тепла также не является функцией состояния.

Первое начало термодинамики не указывает возможное направление процессов, допуская любые переходы с сохранением энергии.

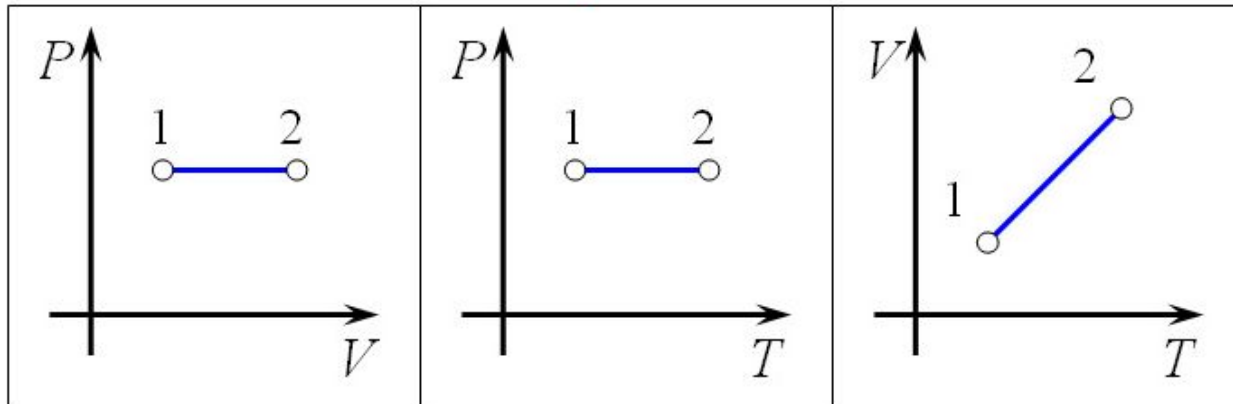
Изопроцессы — термодинамические процессы, во время которых количество вещества и ещё одна из физических величин — параметров состояния: давление, объём, температура или энтропия — остаются неизменными. Так, неизменному давлению соответствует изобарный процесс, объёму — изохорный, температуре — изотермический, энтропии — изоэнтروпийный (например, обратимый адиабатический процесс). Линии, изображающие данные процессы на какой-либо термодинамической диаграмме, называются изобара, изохора, изотерма и адиабата соответственно. Изопроцессы являются частными случаями политропного процесса.

Изотермический



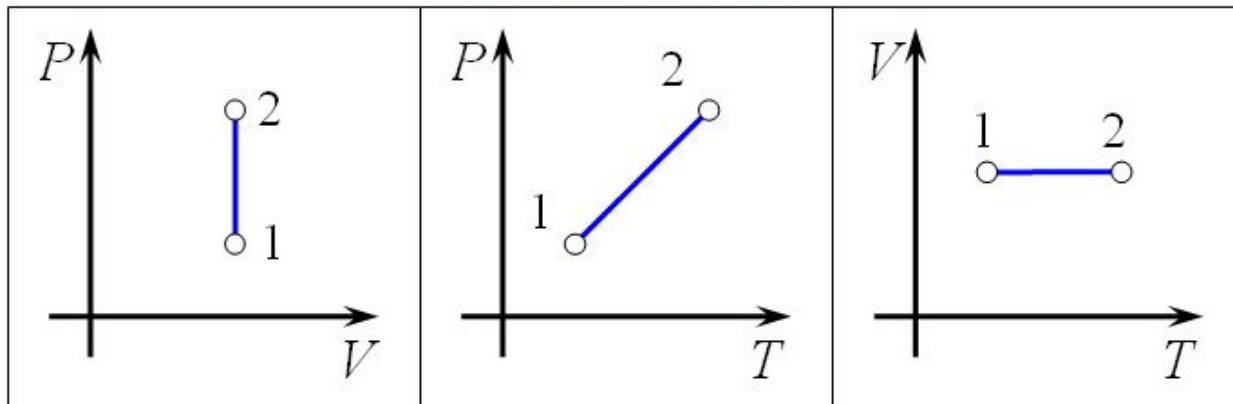
$$PV = \text{const}$$

Изобарический



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

Изохорический



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

5.4. Обратимые и необратимые процессы. Тепловые машины

В механике все процессы являются обратимыми, поэтому направление времени не имеет значения, хотя оно и входит во все уравнения движения. В термодинамических системах самопроизвольный переход тепла возможен лишь от горячего тела к холодному и никогда наоборот, то есть этот переход - необратимый, имеющий свою историю. Это установлено как обобщение огромного числа опытных данных и представляет одну из ранних формулировок второго начала термодинамики. Необратимость процессов, происходящих в реальных системах, изменяющихся во времени, ясно проявилась в биологии, гуманитарных и социальных науках.

В идеальных системах возможны и обратимые процессы, то есть процессы, которые в прямом и обратном направлении можно провести через одну и ту же последовательность состояний. Работа газа в обратимых процессах имеет наибольшее значение по сравнению с необратимыми.

Для многократного получения полезной работы от системы необходимо после расширения возвращать систему в исходное состояние, совершая работу сжатия внешними силами. Такой круговой процесс называется тепловой машиной или циклом.

Тепловая машина — устройство, преобразующее тепло в механическую работу (тепловой двигатель) или механическую работу в тепло (холодильник). Преобразование осуществляется за счёт изменения внутренней энергии рабочего тела — на практике обычно жидкость или газ.



В круговом процессе изменение внутренней энергии равно нулю, поэтому полезная работа равна площади внутри замкнутой кривой (рис.4) или разности тепла, полученного от нагревателя $Q_H = U_{12} + A_{12}$ и тепла, отданного холодильнику $Q_X = U_{21}$

+ A_{21} . Так как $U_{12} = U_{21}$, то
 $Q_H - Q_X = A_{12} - A_{21} = A_{пол.}$

Эффективность любой машины определяется отношением полезной работы ко всей энергии, полученной системой и называется коэффициентом полезного действия (КПД). Коэффициент полезного действия (обозначается греческой буквой η) равен:

$$\eta = A_{\text{пол.}} / Q_{\text{H}} = (Q_{\text{H}} - Q_{\text{X}}) / Q_{\text{H}}; \quad \eta = 1 - (Q_{\text{X}} / Q_{\text{H}}).$$

Поскольку наибольшая работа расширения и наименьшая работа сжатия соответствует обратимым процессам, то максимальным коэффициент полезного действия будет в цикле, составленном из обратимых процессов. Такой идеальный цикл был предложен Сади Карно (рис.5).

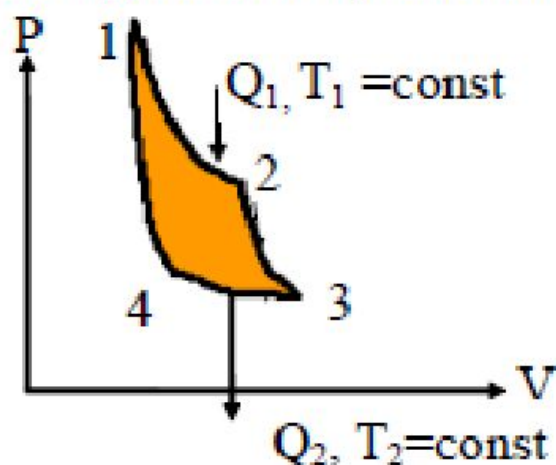


Рис.5 –Цикл Карно

Так как самопроизвольный переход тепла возможен только от горячего тела к холодному, то требование обратимости процесса означает осуществление теплообмена рабочего тела с окружающей средой при постоянной температуре, то есть изотермически (процессы 1→2 и 3→4). Переход с одной изотермы на другую необходимо осуществить без теплообмена с окружающей средой, то есть адиабатически (процессы 2→3 и 4→1). Для этого цикла коэффициент полезного действия определяется только температурами нагревателя и холодильника:

$$\eta = (T_{\text{в}} - T_{\text{х}}) / T_{\text{в}}.$$

5.5. Энтропия. Принцип возрастания энтропии. Второе и третье начало термодинамики.

Основное свойство частиц термодинамической системы - беспорядочное тепловое движение, поэтому невозможными являются процессы самоупорядочения изолированной системы.

Характеристикой степени беспорядка в системе является функция состояния, называемая энтропией S , изменение которой dS определяется отношением тепла dQ , полученного системой, к температуре T , при которой произошла передача тепла:

$$dS = \frac{dQ}{T}, \quad S = \int \frac{dQ}{T}.$$

Единицей измерения энтропии в СИ является Дж/К (не путать с теплоемкостью системы $C = dQ/dT$, которая также измеряется в Дж/К).

Предоставленная самой себе, то есть изолированная, система стремится перейти в наиболее вероятное состояние, характеризующееся примерно одинаковыми параметрами во всех частях системы, то есть энтропия системы возрастает. Количество способов w , которыми система может перейти в данное состояние, называется термодинамической вероятностью или статистическим весом, то есть чем больше способов, тем больше энтропия данного состояния.

Энтропия связана с термодинамической вероятностью данного состояния формулой Больцмана $S = k \ln w$, где k - постоянная Больцмана.

Изменение энтропии в конкретном процессе позволяет определить направление процесса. Вычисление приращения энтропии осуществляется с помощью первого начала термодинамики, например, для идеального газа:

$$dQ = dU + dA; dU = \frac{i}{2} \frac{m}{\mu} R dT; dA = p dV; \Delta S = \int_1^2 \frac{i}{2} \frac{m}{\mu} R \frac{dT}{T} + \int_1^2 \frac{P}{T} dV .$$

Абсолютное значение энтропии определяется теоремой Нернста (которое иногда называют третьим началом термодинамики): предел, к которому стремится энтропия при температуре, стремящейся к абсолютному нулю, равен нулю (при $T \rightarrow 0, S \rightarrow 0$), то есть с классической точки зрения наступает полный порядок.

Существуют различные эквивалентные формулировки второго начала термодинамики:

1. Невозможен самопроизвольный переход тепла от более холодного тела к нагретому.

2. Невозможны такие круговые процессы, в которых тепло, полученное системой, полностью превращается в работу.

3. КПД любой, в том числе и идеальной, тепловой машины всегда меньше 100%, то есть невозможен вечный двигатель второго рода (так как нельзя построить тепловую машину, работающую не за счет перепада теплоты, а за счет теплоты одного нагревателя).

4. КПД любой реальной тепловой машины меньше КПД идеальной тепловой машины.

5. В изолированных системах энтропия может либо возрастать, если в системе происходят необратимые процессы, либо оставаться неизменной, если процессы - обратимые ($\Delta S \geq 0$), то есть замкнутые системы эволюционируют с сторону увеличения в них беспорядка, хаоса и дезорганизации, пока не достигнут точки термодинамического равновесия, в которой всякое производство работы становится невозможным.

Последняя, так называемая математическая, формулировка второго начала термодинамики показывает, что возрастание энтропии является платой за любой выигрыш в работе. Возрастание энтропии, определяющее необратимые процессы, в классической термодинамике показывает необратимое направление времени в будущее («стрела времени»). Эта неотвратимость будущего равновесия получила название «тепловой смерти» Вселенной.

С другой стороны, в биологических системах наблюдается стремление систем к организации, упорядочению, усложнению, совершенствованию видов. Классическая термодинамика не смогла объяснить и процессы, происходящие во Вселенной, а также известные из истории, социологии и других общественных наук.

Причиной этого противоречия является неправомерное распространение абстрактного понятия замкнутой системы на всю Вселенную. Таким образом, здесь, как и всюду в естественных науках, необходимо пользоваться законами только в границах их применимости.