

Лекция 4

Основные положения молекулярно-кинетической теории строения вещества.

Термодинамические системы.

Энтропия.

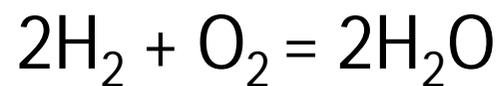
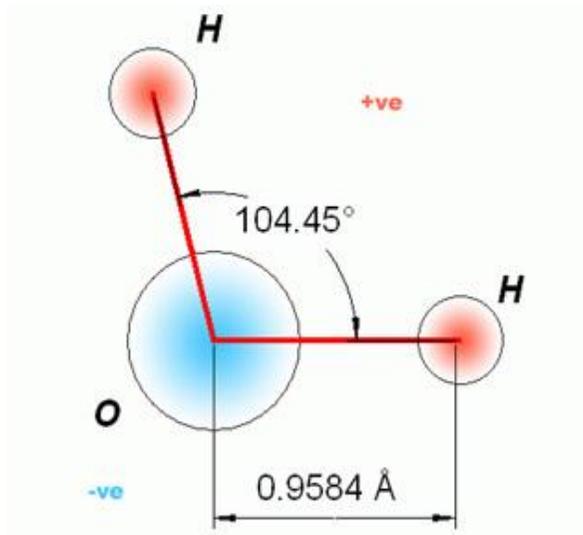
Все вещества состоят из атомов и молекул.

Атом – наименьшая структурная единица химического элемента.

Молекула – наименьшая структурная единица химического соединения.

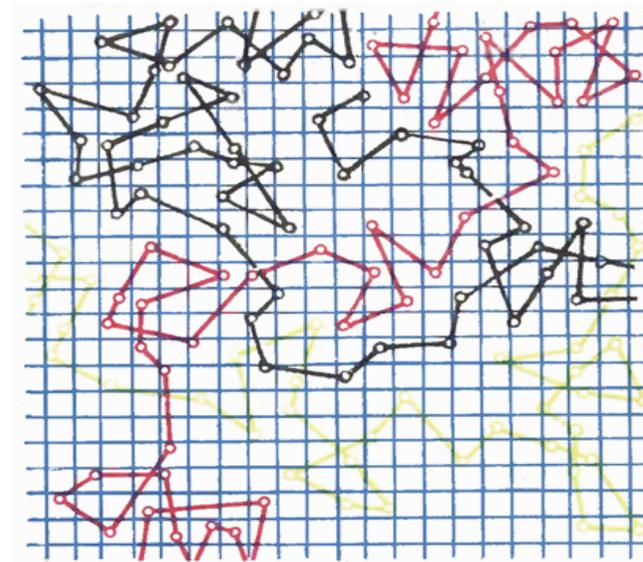
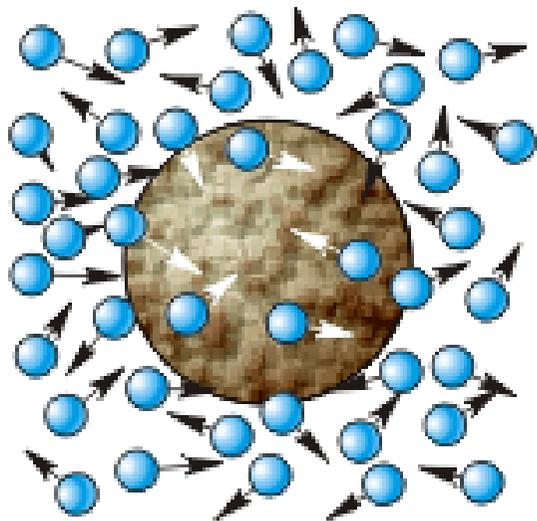
ЗАКОН РАВНЫХ ОТНОШЕНИЙ

— заключается в том, что для получения какого-либо вещества из двух других необходимо брать определенное отношение масс этих исходных веществ.



Атомы и молекулы находятся в постоянном хаотическом движении

Броуновское движение



Уровни описания молекулярных систем

✓ **Механический уровень** — заключается в том, что в любой момент времени задаются координаты и скорости всех молекул системы.

✓ **Термодинамический уровень** — задаются термодинамические параметры системы, характеризующие ее в целом.

✓ **Статистический** — задаются не точные координаты и скорости всех молекул, а лишь вероятность для произвольной молекулы иметь некоторую скорость и находиться в определенном месте пространства.

Термодинамика

Термодинамика — раздел физики, изучающий преобразование теплоты в другие формы энергии. Законы термодинамики носят самый общий характер и не зависят от строения вещества на атомарном уровне.

Термодинамическая система, состоящая из огромного числа частиц, отделяется от окружающего пространства реальной или мысленной поверхностью.

Состояние термодинамической системы описывается макроскопическими величинами (термодинамическими параметрами), такими как давление, температура, объем, концентрация.

Законы термодинамики

В термодинамике рассматриваются три типа систем

- *Изолированные системы* - не обмениваются с внешней средой ни энергией, ни веществом
- *Закрытые системы* - обмениваются с внешней средой энергией, но не обмениваются веществом.
- *Открытые системы* - обмениваются с внешней средой и энергией, и веществом.

Термодинамические параметры

Объём — количественная характеристика пространства, занимаемого телом.

Единицы измерения: кубический метр [м³], литр [л].

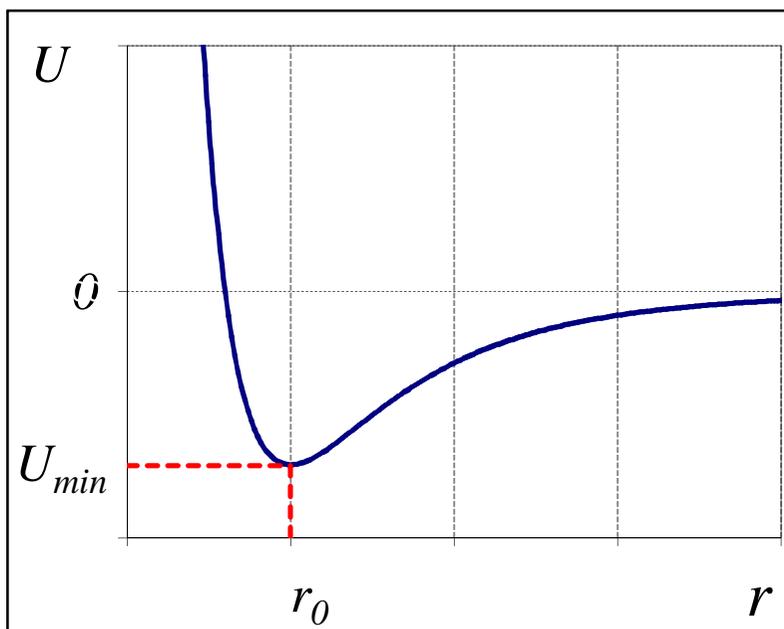
Температура — количественная характеристика степени нагретости тела.

Единицы измерения: Кельвин [K], градус Цельсия [°C].

Давление — физическая величина, численно равная силе, действующей на единицу площади поверхности перпендикулярно этой поверхности.

Единицы измерения: Паскаль [Па], атмосфера [атм].

Агрегатные состояния вещества. Фазовые переходы



➤ Газ

$$U_{\min} \ll kT$$

➤ Жидкость

$$U_{\min} \sim kT$$

➤ Твердое тело

$$U_{\min} \gg kT$$

Газ — одно из четырёх агрегатных состояний вещества, при котором вещество не имеет фиксированного объёма, не образует свободной поверхности, а стремятся заполнить весь доступный объём.

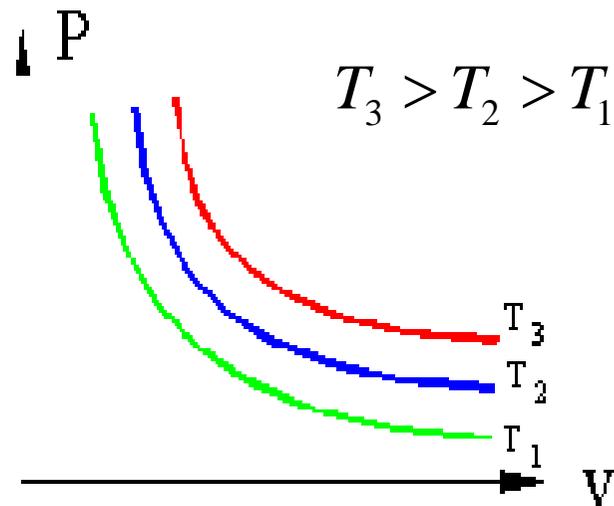
Идеальный газ – газ, для которого справедливо:

- собственный объем молекул пренебрежимо мал по сравнению с объемом вмещающего его сосуда;
- силой взаимодействия молекул можно пренебречь;
- столкновения молекул между собой и со стенками сосуда абсолютно упругие.

Закон Бойля - Мариотта

При постоянной температуре и массе газа произведение давления газа на его объём постоянно.

$$PV = const$$



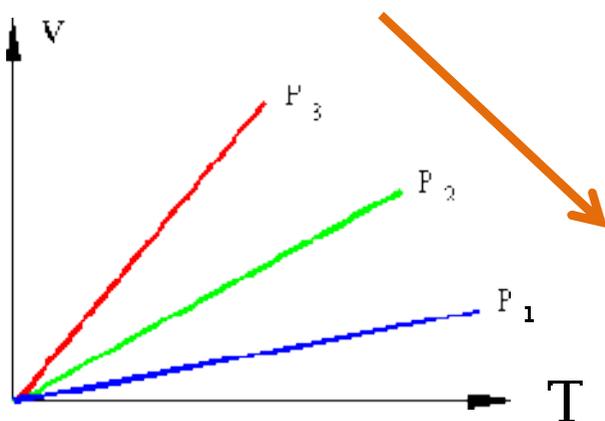
Изотермический процесс

Изопроцесс — термодинамический процесс, при котором один из термодинамических параметров системы остается неизменным.

Закон Гей-Люссака (Шарля)

При постоянном давлении объём газа пропорционален абсолютной температуре.

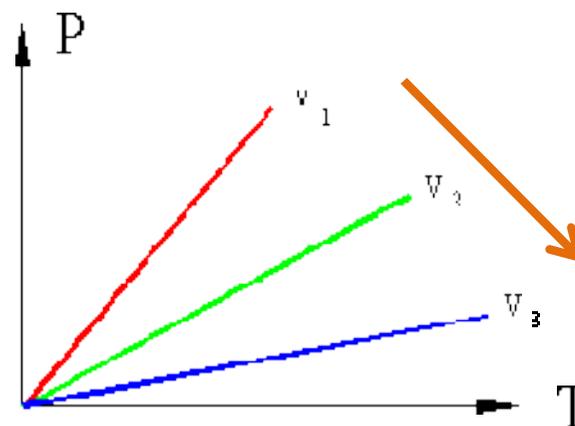
При постоянном объёме давление газа пропорционально абсолютной температуре.



Изобарный процесс

$$V = V_0 \alpha T$$

$$\alpha = 1/273.151 K^{-1}$$



Изохорный процесс

$$P = P_0 \alpha T$$

Закон Авогадро

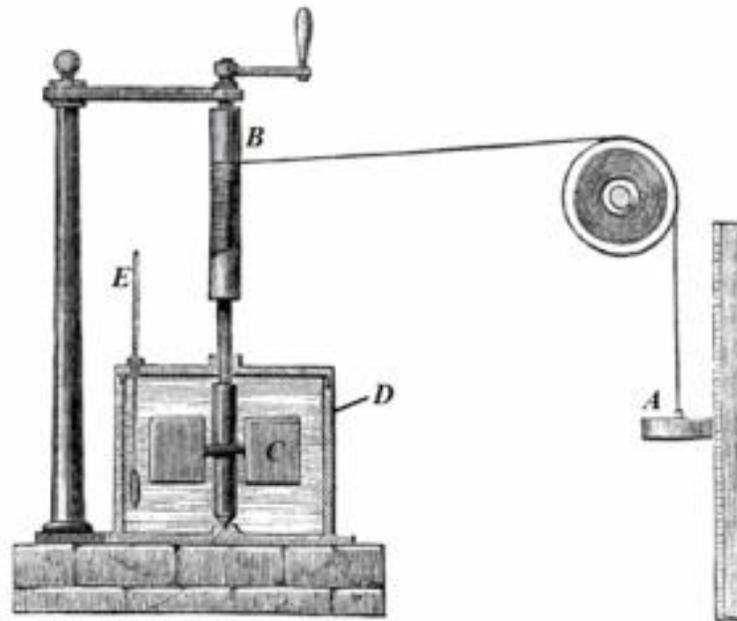
В равных объёмах любых газов, взятых при одинаковой температуре и давлении, содержится одно и то же число молекул.

Постоянная (число) Авогадро $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$

При нормальных условиях, температура 0°C , давление 760 мм рт. ст. объём одного моля газа равен $22,4$ л.

Теплота

Тепловой процесс – процесс, в котором осуществляется передача тепла от одного вещества к другому. Передача тепла приводит к нагреванию или изменению агрегатного состояния вещества.

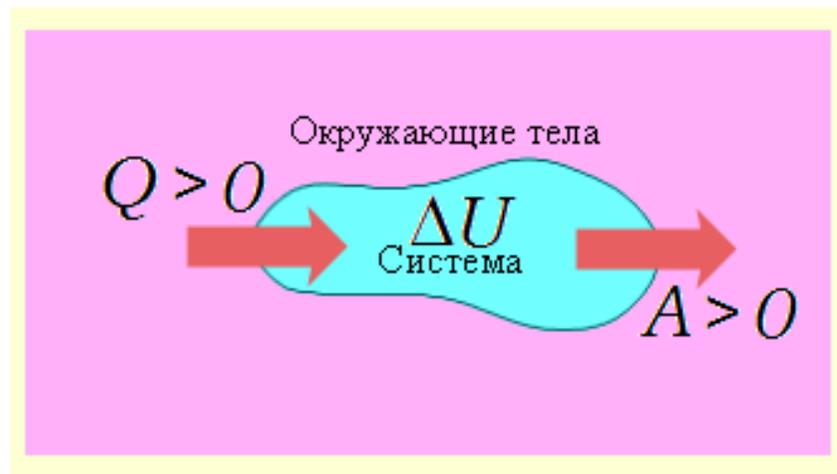


В механике определены фундаментальные понятия работы и механической энергии. Эксперимент, доказывающий эквивалентность теплоты и механической энергии, осуществил Джоуль.

Первое начало термодинамики

Теплота, сообщаемая термодинамической системе, идет на изменение ее внутренней энергии и совершение работы против внешних сил.

$$Q = A + \Delta U$$



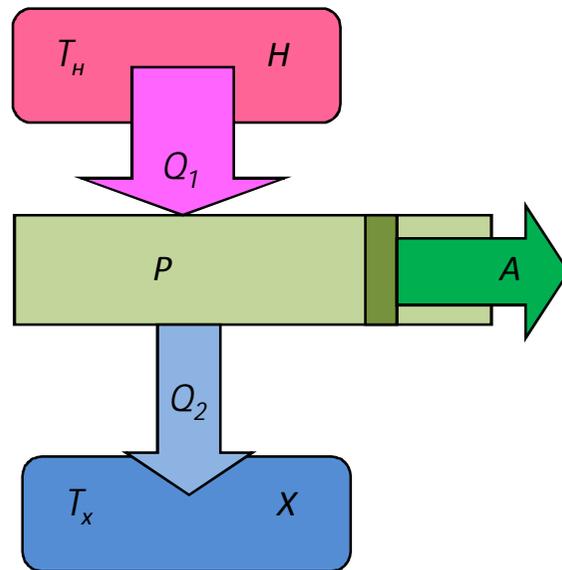
$$\delta Q = \delta A + dU$$

$Q > 0$ – теплота подводится к системе

$A > 0$ – работа совершается против внешних сил

Тепловая машина

Тепловая машина – циклически действующее устройство, преобразующее внутреннюю энергию в механическую работу.



H: нагреватель
P: рабочее тело
X: холодильник
 $T_H > T_X$

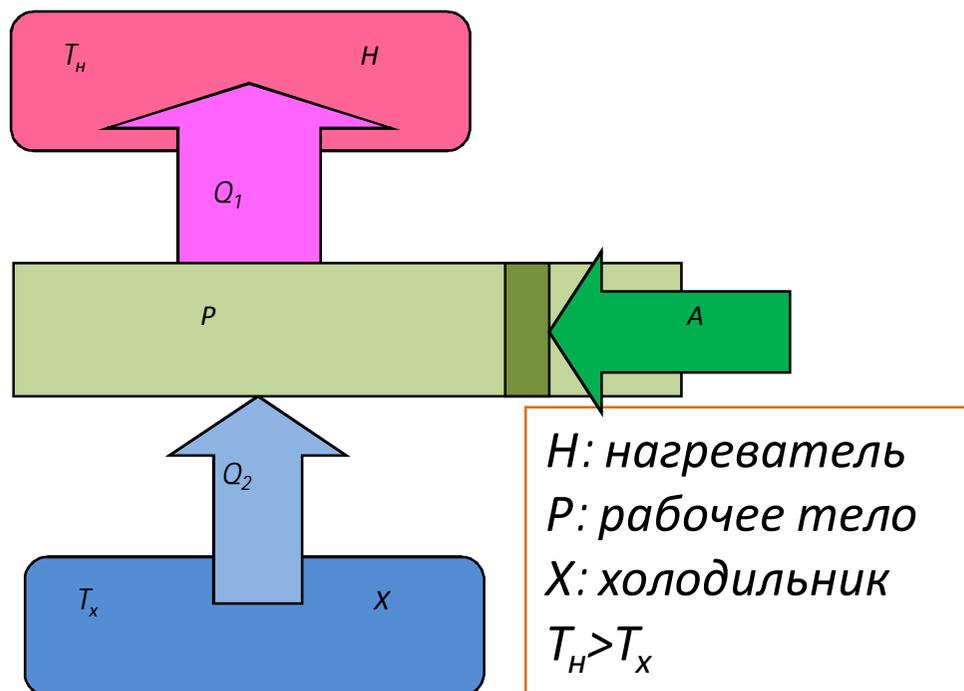
Теплоемкости нагревателя и холодильника бесконечны.

$$T_H = \text{const}$$

$$T_X = \text{const}$$

ХОЛОДИЛЬНАЯ МАШИНА

Холодильная машина – циклически действующая установка, в которой теплота от менее нагретого тела переносится к более нагретому, за счет работы внешних сил.



$$\eta = \frac{Q_2}{A}$$

Коэффициент полезного действия тепловой машины

$$\eta = \frac{A}{Q_1}$$

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

Повышение КПД тепловой машины важная инженерная и экономическая задача. Возможно создать тепловую машину с коэффициентом полезного действия равным единице? Можно всю энергию, полученную от нагревателя, преобразовать в полезную работу? Тепловая машина, обладающая такими характеристиками, получила название - вечный двигатель второго рода.

Второе начало термодинамики

Томсон и Планк: Невозможен периодический процесс, единственным результатом которого было бы охлаждение нагревателя и превращение полученного количества теплоты в работу.

Клаузиус: Невозможен процесс, единственным результатом которого была бы передача энергии в форме тепла от тела менее нагретого к телу более нагретому.

Термодинамическая энтропия

Приведенная теплота и ее свойства

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

В любом обратимом круговом процессе для приведенной теплоты интеграл по замкнутому контуру равен нулю

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

Приведенная теплота есть полный дифференциал некоторой функции состояния системы и не зависит от пути, по которому система пришла в это состояние

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

Эта функция состояния термодинамической системы получила название энтропии

S

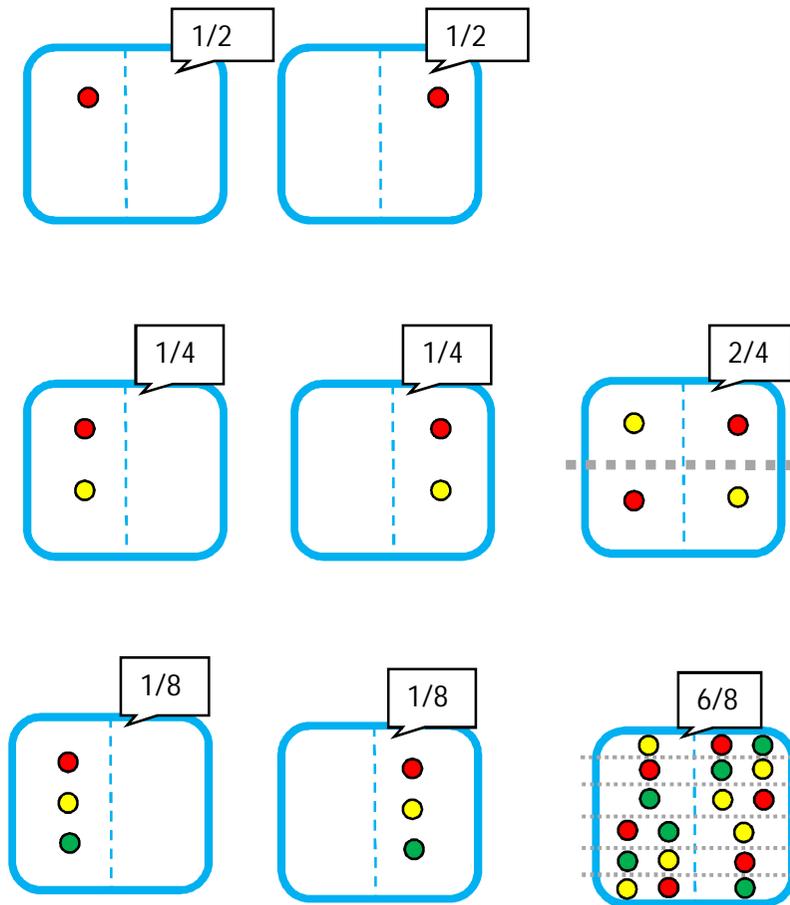
Принцип возрастания энтропии

Клаузиус: В изолированных системах энтропия либо возрастает (в необратимых процессах), либо остается постоянной (в обратимых процессах)

$$\Delta S \geq 0$$

Принцип возрастания энтропии вытекает из второго начала термодинамики. Если система открытая, то ограничений на изменение энтропии нет.

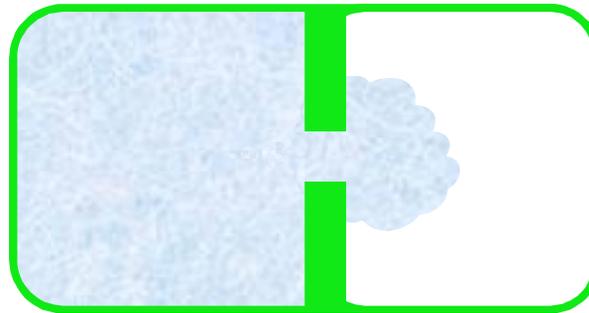
Энтропия и вероятность



Вероятность состояний

$$W = \left(\frac{V}{V_0} \right)^N$$

$$W = \left(\frac{V}{V_0} \right)^N$$



Законы механики не запрещают молекулам газа, расширившегося в пустую часть сосуда, вернуться в исходное состояние. На практике такое событие не наблюдаемо, поскольку вероятность крайне мала.

Формула Больцмана

Формула Больцмана, связывающая энтропию и термодинамическую вероятность состояния системы, имеет вид

$$S = k \ln G$$

Можно показать, что универсальная постоянная k есть постоянная Больцмана, имеющая численное значение, определенное экспериментально $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К