



Молекулярна фізика. Термодинаміка

Лекція 6

Термодинамічними називаються системи, що містять значну кількість складових елементів (теоретично $N \cong 10^{10} \dots 10^{20}$ елементів) і підкоряються законам термодинаміки.

Величини, що характеризують стан термодинамічної системи, носять назву **параметрів стану**

Температура характеризує ступінь нагрітості системи і визначається через поняття теплової рівноваги системи чи систем. В міжнародній системі одиниць SI температура вимірюється в кельвінах (K).

$$t = T - 273$$

t - температура за шкалою Цельсія;

T - температура за абсолютною термодинамічною шкалою

Внутрішньою енергією (E) називається енергія тіл, що складають систему.

Внутрішня енергія системи - це енергія механічного руху (кінетична і потенціальна) структурних елементів (молекул), що створюють систему, енергія їх неупорядкованого руху.

Кількість теплоти (Q) є міра зміни внутрішньої енергії в теплових процесах, що не супроводжуються виконання механічної роботи (тобто в процесах, де внутрішня енергія хаотичного руху одних тіл переходить у внутрішню енергію інших тіл системи чи систем). Кількість теплоти, як і внутрішня енергія, вимірюється в джоулях.

Якщо параметри термодинамічної системи фіксовані, то йдеться про **стан системи**.

Стан називається **рівноважним**, якщо кожен з параметрів у всіх точках системи має однакове значення.

Зміна стану термодинамічної системи називається **термодинамічним процесом**.

Ідеальний газ - це газ, що складається з матеріальних точок, які рухаються абсолютно хаотично і сили взаємодії між якими відсутні.

Для ідеальних газів справедливий **закон Авогадро**, який стверджує, що в рівних об'ємах при рівних умовах міститься однакове число молекул.

Один моль довільної речовини містить $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ - число Авогадро молекул. На підставі закону Авогадро моль ідеальних газів при **нормальних умовах** (тиск $P_0 = 760$ мм.рт.ст. = $1,015 \cdot 10^5$ Па; температура $T_0 = 273,15$ К) займає один і той же, незалежно від природи ідеального газу, об'єм, що, як показує досвід, дорівнює $V_m = 22,4 \cdot 10^{-3}$ м³/моль.

Термодинамічні процеси, що відбуваються за постійного значення одного з параметрів, називаються **ізопроцесами**.

Ізотермічний процес було досліджено дослідниками Бойлем та Маріоттом. Закон Бойля-Маріотта стверджує, що для постійної маси ідеального газу за сталої температури добуток тиску на об'єм залишається незмінним:

$$P_1 V_1 = P_2 V_2.$$

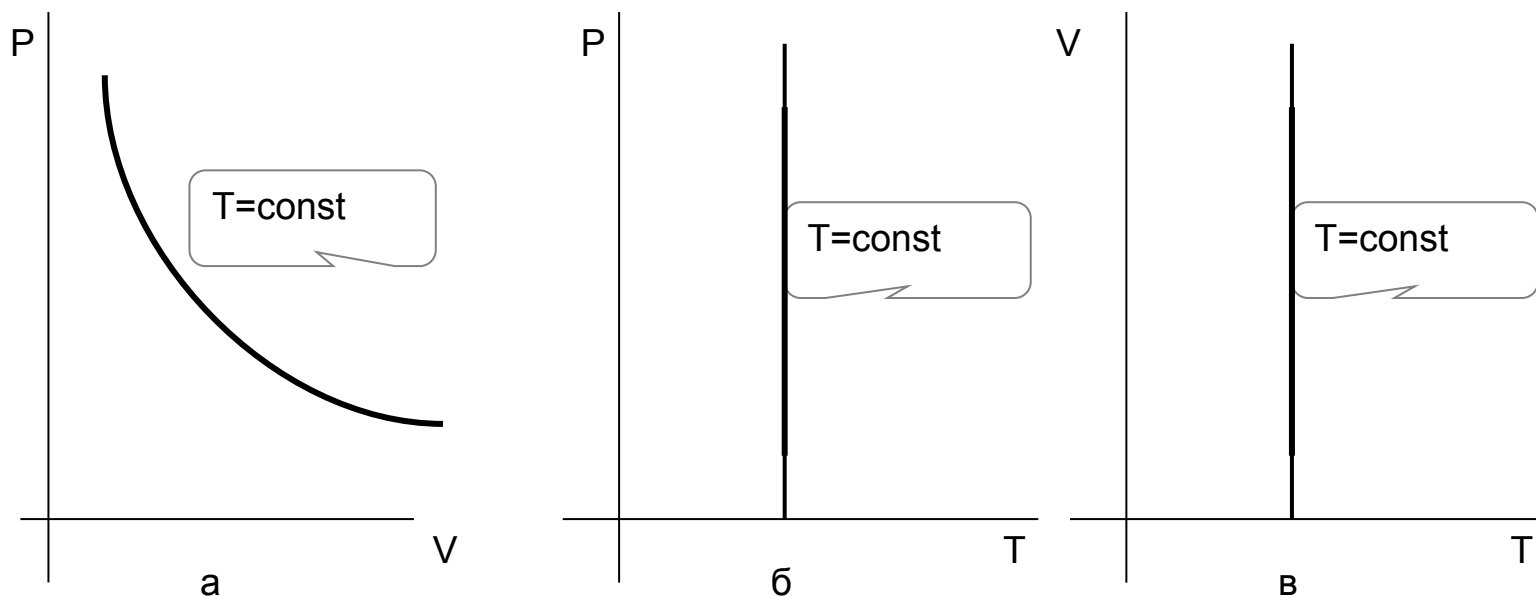


Рисунок 1

Ізобарний процес підкоряється закону Гей Люссака: для постійної маси ідеального газу за постійного тиску об'єм зростає прямо пропорційно до зростання температури:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}.$$

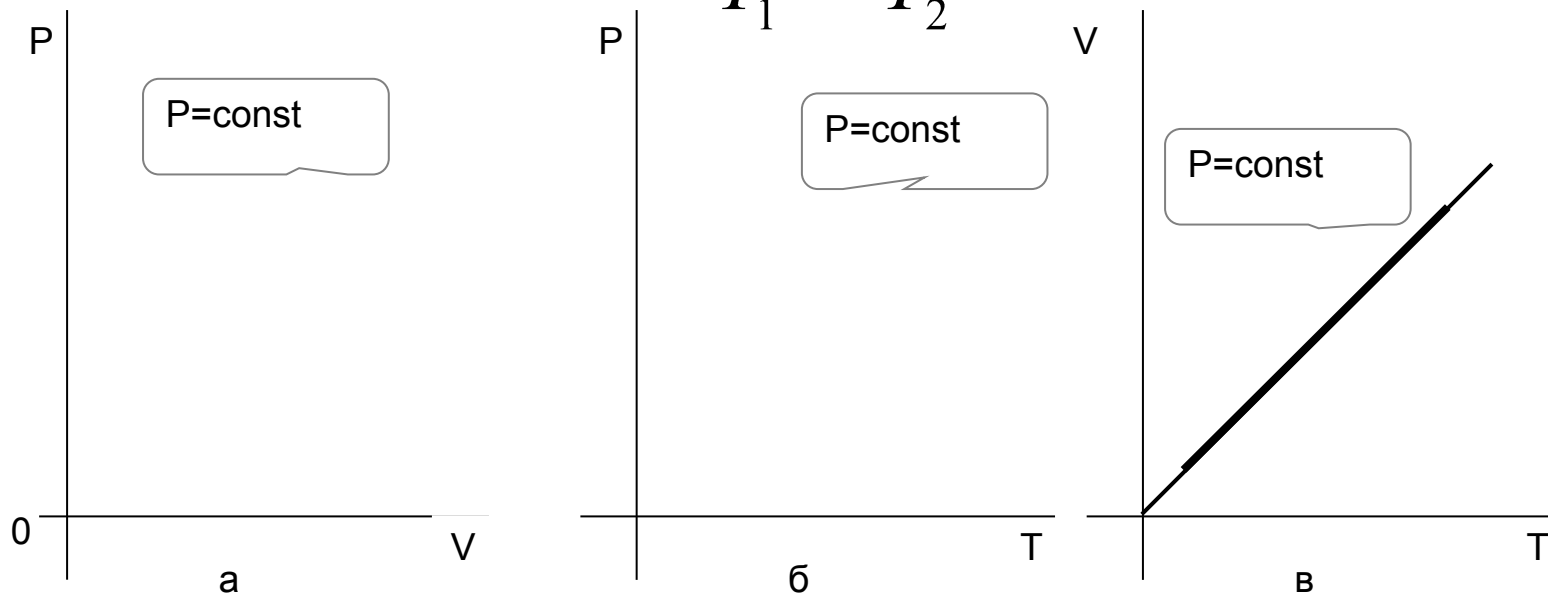


Рисунок 2

Ізохоричний (ізохорний) процес підкоряється закону Шарля: для постійної маси ідеального газу за постійного об'єму тиск зростає прямо пропорційно до зростання температури:

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}.$$

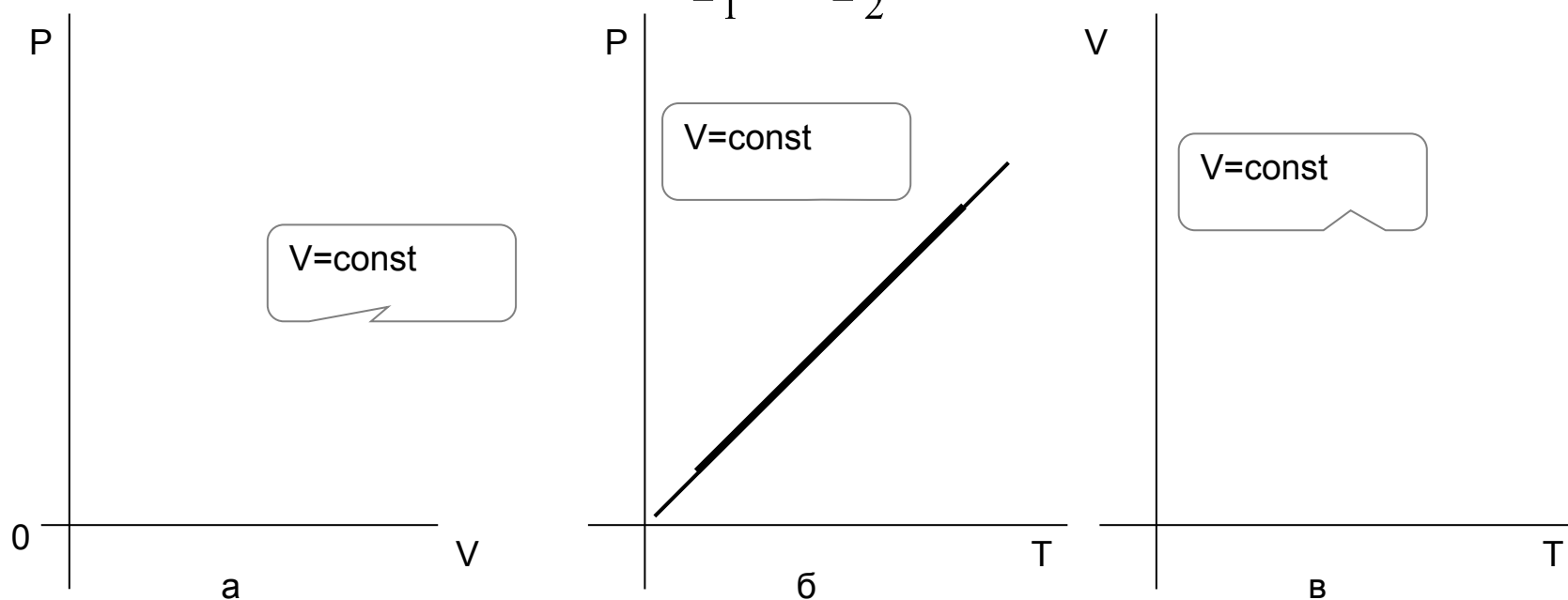


Рисунок 3

Об'єднаний газовий закон, стверджує: для постійної маси ідеального газу добуток тиску на об'єм віднесений до абсолютної температури залишається незмінним в довільних процесах:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}.$$

Рівняння стану довільної маси ідеального газу зв'язує параметри його стану:

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

де P - тиск; V - об'єм; T - температура; m - маса; M - молярна маса газу; ν - кількість молів газу; R - універсальна газова стала.

Рівняння стану може бути переписане в інших формах призначених для визначення конкретних характеристик:

а) для густини речовини

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{PM}{RT};$$

б) для концентрації молекул

$$n = \frac{N}{V} = \frac{\nu N_A}{kT} \Rightarrow n = \frac{P}{kT} \Rightarrow P = nkT.$$

Молекулярно-кінетична теорія

В основі її лежать слідуєчи положення:

- 1) всі речовини складаються з атомів та молекул;
- 2) атоми та молекули знаходяться в безперервному хаотичному тепловому рухові;
- 3) атоми та молекули взаємодіють між собою.

Атомом називається найменша частинка хімічного елемента, що ще зберігає його основні фізичні (спектр електромагнітного випромінення) та хімічні (здатність вступати в хімічні реакції) властивості.

Молекула – це найменша частинка речовини, що ще зберігає його основні фізичні та хімічні властивості.

Основним рівнянням молекулярно-кінетичної

теорії називається рівняння, що зв'язує між собою характеристики руху молекул з макропараметри стану термодинамічної системи в цілому, вирішує тим саме основну задачу теорії, дає тлумачення фізичного змісту термодинамічних параметрів.

$$PV = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^N m_i V_i^2,$$

де P – тиск; V - об'єм газу; m_i та V_i – відповідно маса та швидкість руху i - тої молекули; N – загальна кількість молекул газу.

Динамічні характеристики окремих молекул позбавлені фізичного змісту – з ними не можливо проводити розрахунки, фізичний зміст мають тільки середні значення цих характеристик, молекулярна фізика оперує тільки з ними.

Якщо розглядається газ з однорідних молекул масою $m_i = m$, то

$$PV = \frac{1}{3} m \sum_{i=1}^N V_i^2,$$

а, $\sum_{i=1}^N V_i^2 = NV_{кв}^2$, де $V_{кв}$ – середньостатистична величина, що носить назву


середня квадратична швидкість руху молекул.

Основне рівняння молекулярно-кінетичної теорії приймає форму:


$$PV = \frac{1}{3} NmV_{кв}^2 = \frac{2}{3} N \frac{mV_{кв}^2}{2} = \frac{2}{3} N \langle \varepsilon \rangle, \quad PV = \frac{2}{3} N \langle \varepsilon \rangle \Rightarrow P = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \langle \varepsilon \rangle = \frac{2}{3} n \langle \varepsilon \rangle$$

$$P = nkT = \frac{2}{3} n \langle \varepsilon \rangle \Rightarrow \langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2} kT.$$

$\frac{mV_{кв}^2}{2} = \langle \varepsilon \rangle$ - середня кінетична енергія поступального руху молекул.
 n – концентрація молекул, T – температура газу



Термодинаміка – розділ фізики, який вивчає загальні властивості макроскопічних систем, що перебувають у стані термодинамічної рівноваги.



Внутрішня енергія макроскопічного тіла дорівнює сумі кінетичних енергій безладного руху всіх молекул і потенціальних енергій взаємодії всіх молекул одна з одною.

Внутрішня енергія змінюється при:

- теплопередачі
- виконанні роботи над тілом або самим тілом.

Внутрішня енергія ідеального газу

обумовлюється лише кінетичною енергією руху молекул, потенціальною енергією їх взаємодії можна знехтувати. Внутрішня енергія ідеального газу

дорівнює

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

де i – число ступенів вільності молекул.

Для одноатомного газу $i=3$,

двохатомного – $i=5$, трьохатомного i

більше – $i = 6$.

Робота ідеального газу.

Термодинамічна робота виконується тілами при зміні їхнього об'єму. Роботу в термодинаміці може виконувати лише газ який значно змінює свій об'єм при нагріванні.

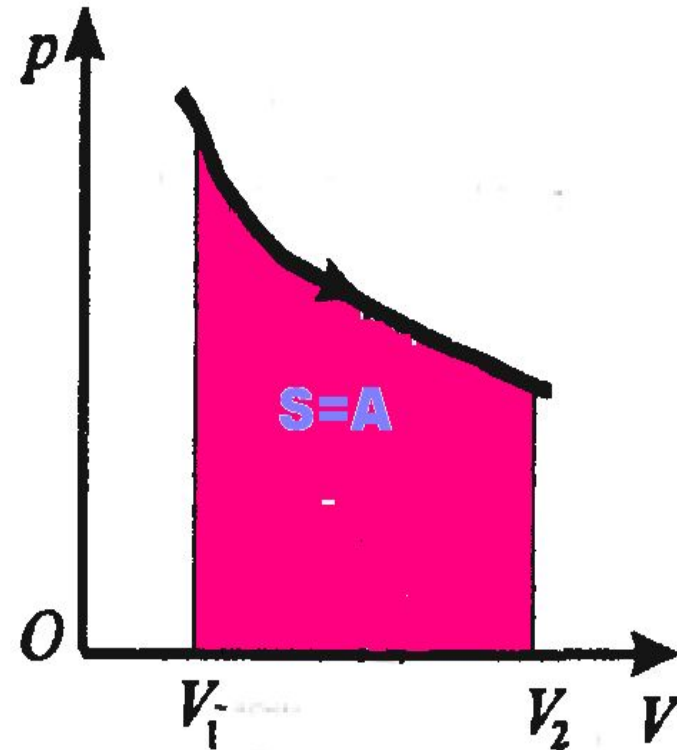
Робота ідеального газу при ізобарному процесі

$$A = p(V_2 - V_1) = \frac{m}{M} R(T_2 - T_1)$$

Робота ідеального газу при ізотермічному процесі

$$A = \frac{m}{M} R(T_2 - T_1) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Робота газу чисельно дорівнює площі фігури, обмеженої графіком залежності p від V



Теплопередачею називається процес передавання енергії від одного тіла до іншого без виконання роботи.

Існує три способи теплопередачі:

- * теплопровідність – вид теплопередачі, за якої передавання внутрішньої енергії від одних тіл до інших відбувається при їх безпосередньому контакті й зумовлене взаємодією атомів і молекул.
- * конвекція – вид теплопередачі, за якої внутрішня енергія від одних тіл до інших передається рухомими струменями рідини чи газу.
- * випромінювання – при ньому теплообмін зумовлений передачею енергії світловим потоком

Питома теплоємність речовини (c) – це величина, яка чисельно дорівнює кількості теплоти, що отримує або віддає 1 кг речовини при зміні її температури на 1 К . Одиниця вимірювання Дж/кг*К

$$c = \frac{Q}{m\Delta T}$$

Молярна теплоємність речовини – величина, яка визначається кількістю теплоти, необхідної для нагрівання 1 моль речовини на 1 К. Одиниця вимірювання Дж/моль*К.

Якщо нагрівати газ за **сталого об'єму**, його молярну теплоємність (C_V) і питому теплоємність (c_V) можна обчислити за формулами:

$$C_V = \frac{iR}{2}, c_V = \frac{C_V}{M} = \frac{iR}{2M}$$

Якщо нагрівати газ за **сталого тиску**, його молярну теплоємність (C_p) і питому теплоємність (c_p) можна обчислити за формулою

$$C_p = C_V + R = \frac{(i+2)R}{2}, c_p = \frac{(i+2)R}{2M}$$

Перший закон термодинаміки:

Кількість теплоти Q передана системі, витрачається на зміну її внутрішньої енергії ΔU і на виконання системою роботи A над зовнішніми тілами.

$$\Delta Q = \Delta U + A.$$

Застосування першого закону термодинаміки до різних ізопроцесів у газах

Ізотермічний процес $T = \text{const}$ $m = \text{const}$	Ізохорний процес $V = \text{const}$ $m = \text{const}$	Ізобарний процес $P = \text{const}$ $m = \text{const}$	Адіабатний процес $Q = 0$
$\Delta T = 0$	$\Delta V = 0$	$\Delta p = 0$	$Q = 0$
$\Delta U = 0$	$A = 0$	$Q = \Delta U + A$	$\Delta U + A = 0$
$Q = A$	$Q = \Delta U$		$\Delta U = -A$
			$\Delta U = A$

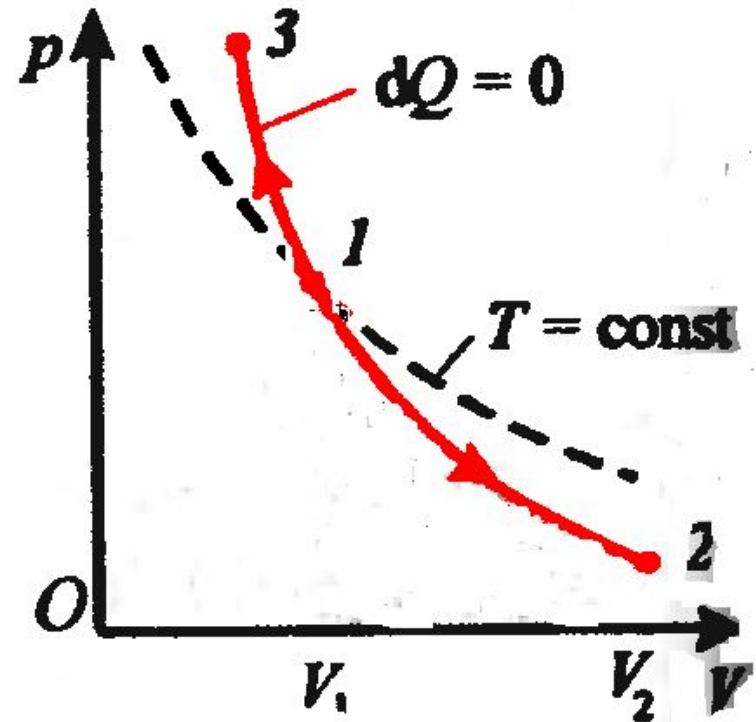
Адіабатний процес – це процес, що відбувається без теплообміну з навколишнім середовищем $Q=0$

Рівняння Пуасона:

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

$$\nu = \frac{C_p}{C_v} = \frac{i+2}{i}$$

Адіабата розміщується більш круто ніж ізотерма. Це пояснюється тим, що при адіабатичному стисненні збільшення тиску газу зумовлено не тільки зменшенням його об'єму, як при ізотермічному стисненні, а й підвищенням температури. При адіабатному розширенні температура знижується ($\Delta U = -A$), при стисненні – підвищується ($\Delta U = A$).



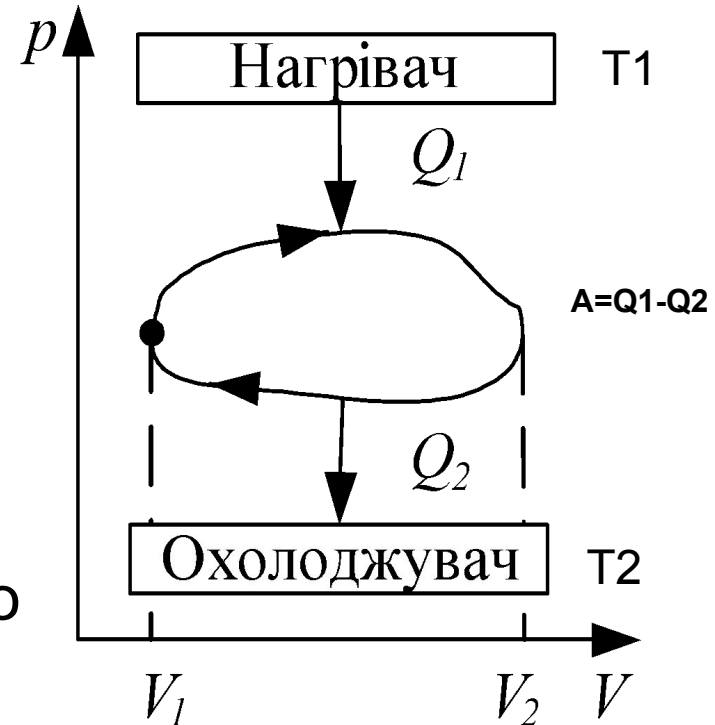
Другий закон термодинаміки

- Неможливо здійснити такий періодичний процес, єдиним наслідком якого було б повне перетворення на роботу теплоти, отримуваної від нагрівача
- Неможливий процес, єдиним результатом якого є передача енергії у формі теплоти від менш нагрітого тіла до більш нагрітого
- Вічний двигун другого роду неможливий, тобто двигун ККД якого при перетворенні теплоти на роботу дорівнює 100%

Тепловий двигун – машина, що перетворює внутрішню енергію палива на механічну енергію

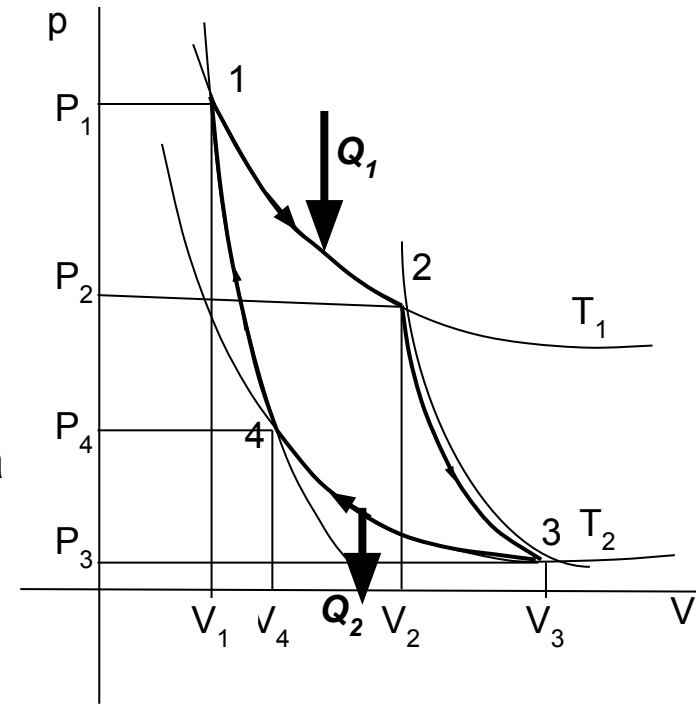
Три основних частини двигуна:

- 1 нагрівач (T_1) – джерело внутрішньої енергії
- 2 робоче тіло (газ або пара), що виконує механічну роботу за рахунок внутрішньої енергії, отриманої від нагрівача
- 3 холодильник (T_2 менше T_1) – забезпечує природній процес передачі тепла від більш нагрітого тіла до більш холодного, чим здійснює компенсацію процесу перетворення теплової енергії на механічну.



Прямий цикл Карно

складається з двох ізотерм: $1 \rightarrow 2$ за температури T_1 і $3 \rightarrow 4$ за температури T_2 та двох адіабат: $2 \rightarrow 3$ і $4 \rightarrow 1$. В ізотермічному процесі $1 \rightarrow 2$ робоче тіло знаходиться в прямому контакті з нагрівачем за температури T_1 та забирає від нього кількість тепла Q_1 . В точці 2 припиняється тепловий контакт з нагрівачем, робоче тіло ізолюється і в адіабатичному розширенні робочого тіла продовжує виконуватись робота за рахунок запасеної внутрішньої енергії робочого тіла. В точці 3 робоче тіло знову приводиться в прямий тепловий контакт але уже з холодильником за температури T_2 . В ізотермічному процесі $3 \rightarrow 4$ холодильник відбирає від робочого тіла кількість теплоти Q_2 . В точці 4 припиняється тепловий контакт з холодильником, робоче тіло знову ізолюється і в адіабатичному процесі $4 \rightarrow 1$ виконується робота стискування робочого тіла. При цьому температура робочого тіла зростає і в точці 1 робоче тіло знову матиме температуру T_1 . Цикл закінчено, робоче тіло знову ізолюється і приводиться в контакт з нагрівачем – цикл може повторюватись.



ККД теплової машини

Термодинамічний ККД теплового двигуна

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

ККД ідеальної теплової машини

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$