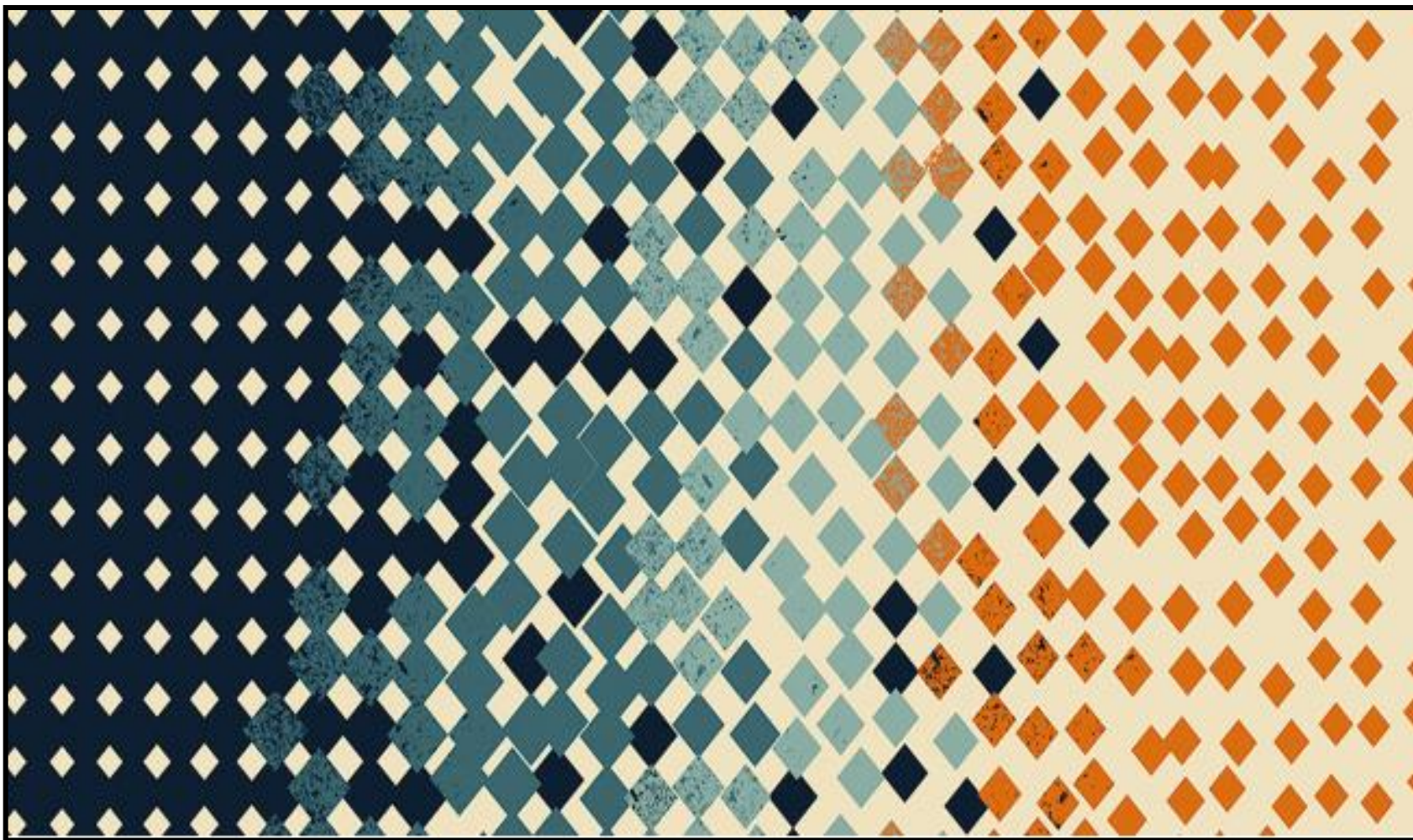




Термодинамический метод анализа макросистем



Вопросы

1. Макросистемы и способы их описания.
2. Термодинамические системы, состояния, параметры и процессы.
3. Первое начало термодинамики.
4. Первое начало термодинамики и процессы идеального газа.
5. Энтропия. Второе начало термодинамики.

1.Макросистемы и способы их описания

Во Вселенной выделяются три масштабно-структурных уровня организации материи.

Микромир – мир предельно малых, непосредственно не наблюдаемых объектов. Характерный пространственный масштаб $10^{-8} - 10^{-18}$ см.

Макромир – мир соразмерных человеку объектов. Характерный пространственный масштаб $10^{-3} - 10^6$ м.

Мегамир – мир огромных космических масштабов. Расстояние в котором измеряется световыми годами.

Макросистема – система, состоящая из очень большого числа частиц (молекулы, атомы, элементарные частицы).

В капле воды порядка 10^{22} молекул



1.Макросистемы и способы их описания

Для описания макросистем могут быть использованы три метода:

I. Термодинамический, основанный на началах (законах) термодинамики.

II. Статистический с использованием законов статистики.

III.Динамический на основе применения законов механики.

,

1.Макросистемы и способы их описания

Термодинамический метод заключается в описании поведения макросистем с помощью 4-х основных постулатов – *начал (законов) термодинамики*:

1. *Принцип температуры* (нулевое начало).
2. *Принцип энергии* (первое начало).
3. *Принцип энтропии* (второе начало).
4. *Принцип Нернста* (третье начало).

1.Макросистемы и способы их описания

Начала термодинамики, являющиеся **результатами опыта**, принимаются за **аксиомы**, исходя из которых строится **термодинамика**.

Термодинамический метод не опирается на какие-либо модельные представления о микроскопической структуре вещества. Этот метод является ***феноменологическим***, т.е. описательным. Он устанавливает связи между непосредственно наблюдаемыми физическими величинами, характеризующими состояние системы, такими как, например, давление P , объем V , температура T и т. п. Микроскопические физические величины в термодинамике не рассматриваются.

Термодинамический метод позволяет с общих позиций разобраться в физической сути ряда задач, не требуя сведений о микроскопической структуре вещества. В этом состоит преимущество феноменологического подхода.

1.Макросистемы и способы их описания

Статистический метод основан на модельных представлениях о **структуре вещества**.

Основная задача метода - устанавливать законы поведения **макроскопических тел**, исходя из законов движения составляющих эти тела **микроскопических частиц**.

Математическая основа метода состоит в применении законов *теории вероятностей*, а в качестве основной применяемой для анализа функции выступает *функция распределения*.

1.Макросистемы и способы их описания

Обычно находятся **одночастичные функции распределения** (энергия, импульс, скорость) и считается, что функции распределения всех микрочастиц являются идентичными.

Наблюдаемые параметры макросистемы определяются путем нахождения **средних значений динамических переменных микрочастиц** (энергия, импульс, скорость), составляющих макросистему.

Статистический метод позволяет получить описание не только **равновесных состояний** макросистемы, но и определить характер её **изменения с течением времени**.

Для этого применяется **кинетическое** и **гидродинамическое** описания макросистем.

Кинетическое описание. На основе уравнений динамики микрочастиц получают **кинетические уравнения**, описывающие **эволюцию во времени функций распределения**. С помощью кинетических уравнений решаются задачи для процессов в газе, плазме и различных конденсированных средах. Уравнения физической кинетики применимы для описания **необратимых процессов**.

1.Макросистемы и способы их описания

Гидродинамическое описание. Составляются уравнения для средних значений динамических параметров среды (скорость течения, температура, плотность и т.д.). В уравнения входят **кинетические коэффициенты** (коэффициенты переноса), такие, как **коэффициенты вязкости, теплопроводности, диффузии** и т.д.

Отличительной особенностью **кинетических коэффициентов** от динамических параметров среды является **отсутствие у них микроскопического аналога.**

Если, например, для температуры таким микроскопическим аналогом является средняя кинетическая энергия микрочастицы, то коэффициент теплопроводности полностью теряет какой-либо физический смысл при переходе к описанию одной микрочастицы.

Гидродинамическое описание является более грубым, чем **кинетическое**, но его получение и использование существенно проще.

1.Макросистемы и способы их описания

Статистический метод обладает меньшей общностью, чем термодинамический.

Выводы статистической механики справедливы лишь в той степени, в какой справедливы сделанные модельные предположения о поведении микроскопических частиц.

Преимущество статистического метода заключается в том, что он позволяет решать задачи, в принципе неразрешимые в рамках термодинамики. Метод позволяет находить уравнение состояния для *конкретных макроскопических систем*.

Статистический метод дает строгое обоснование законов классической термодинамики и устанавливает границы их применимости.

1.Макросистемы и способы их описания

Динамический метод на основе применения
ЗАКОНОВ МЕХАНИКИ для описания макросистем *не подходит!*

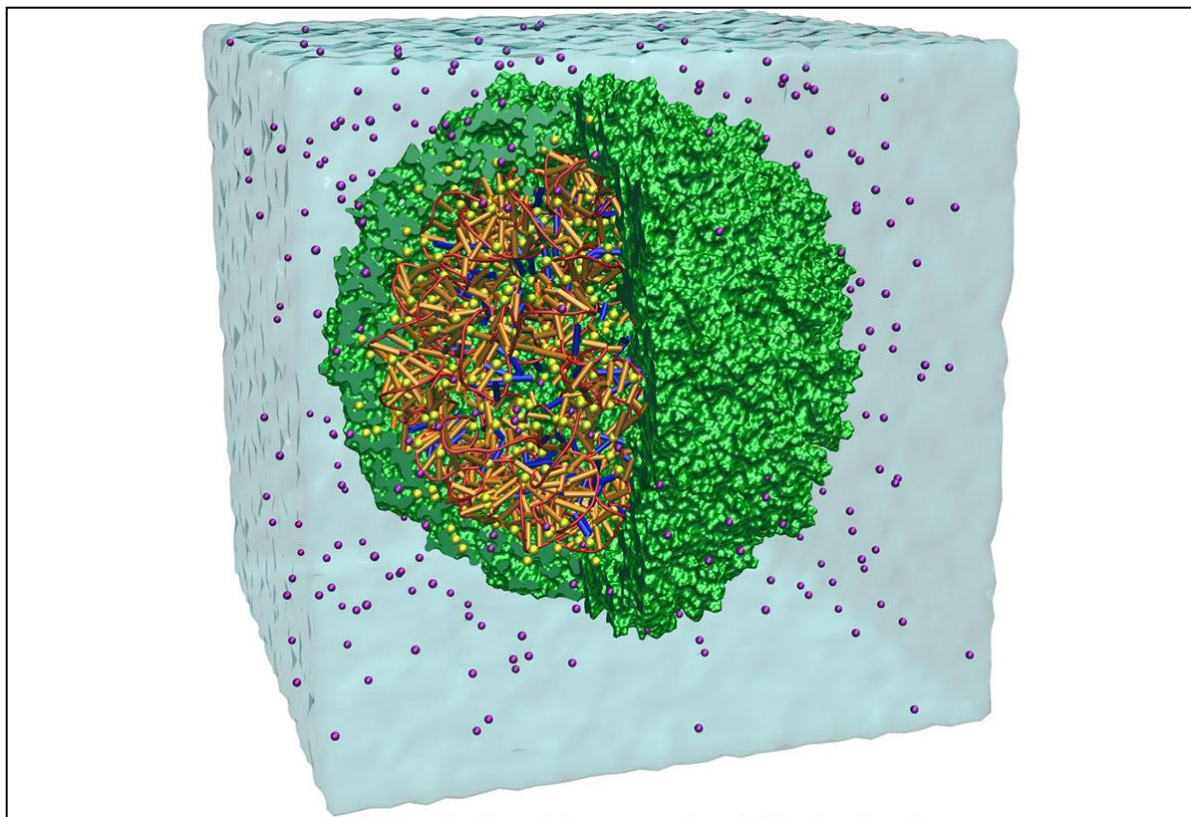
Потребуется совместное решение систем огромного количества дифференциальных уравнений (для капли воды порядка 10^{22}) с предварительно определенными начальными условиями (координаты и скорости всех частиц макросистемы).

Но интегрирование подобных систем уравнений давало бы достаточно полную картину эволюции системы частиц.

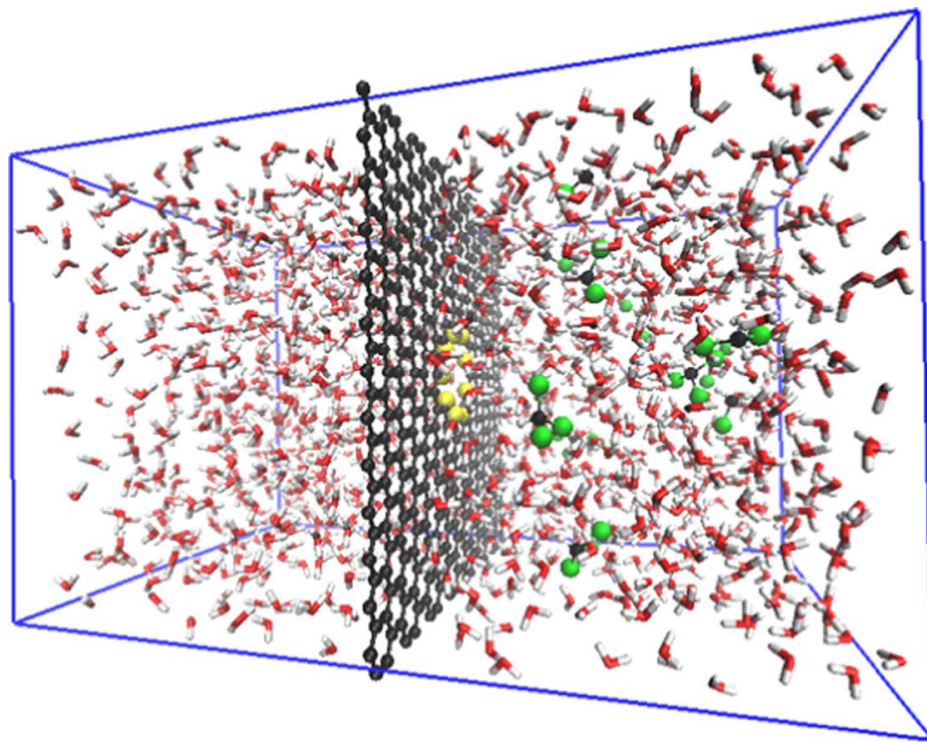
В последние десятилетия в связи с прогрессом компьютерных технологий, численных методов и использования параллельных вычислений стал развиваться метод молекулярной динамики (метод частиц) применительно к мезо структурам с числом частиц порядка $10^4 - 10^6$.

1.Макросистемы и способы их описания

В 2013 году Нобелевская премия по химии присуждена Мартину Карплусу, Майклу Левитту и Арье Уоршелу за создание **методов компьютерного моделирования молекул и их реакций.**



1.Макросистемы и способы их описания



J. Azamat, A. Khataee, S. Woo Joo. Molecular dynamics simulation of **trihalomethanes** separation from water by functionalized nanoporous graphene under induced pressure / Chemical Engineering Science. – 2015. – V.127

2.Термодинамические системы, состояния, параметры и процессы

Термодинамические системы. Макросистемы, состоящие из очень большого числа частиц (молекул, атомов, электронов, фотонов и т.д.). Это динамические системы, обладающие огромным числом степеней свободы.

Термостат. Если анализируется часть системы, то остальное – это окружающая среда, окружение или термостат, который налагает некоторые условия на изучаемую систему(например, постоянство температуры, давления и т.п.).

Изолированная система. Независимая система, которая не взаимодействует с окружающей средой.

Замкнутая система. Система, которая не обменивается веществом с окружающей средой.

2. Термодинамические системы, состояния, параметры и процессы

Открытая система. Система, которая обменивается веществом и энергией с окружающей средой. Пример – *биологические системы*.

Между системами может осуществляться **термодинамический контакт**, когда термодинамические системы связаны хотя бы одним из типов взаимодействий:

1. **Механическое взаимодействие** — одна система совершает работу над другой системой. Такие взаимодействия характеризуются силами.
2. **Тепловое взаимодействие** — совершается в форме передачи тепла посредством теплопроводности или теплового излучения.
3. **Материальное взаимодействие** — приводит к обмену веществом между двумя системами. Пример — полупроницаемая мембрана.

2.Термодинамические системы, состояния, параметры и процессы

Если **термостат** рассматривать как **источник**, действующий на систему одним из трех способов, то его можно называть:

- Источником, совершающим **работу** над системой,
- Источником **тепла** (тепловым резервуаром) для системы,
- Источником (резервуаром) **частиц** для системы.

При термодинамическом анализе обычно принимается, что **резервуар (источник) значительно больше анализируемой системы** и он остается в некотором неизменном (равновесном) состоянии независимо от взаимодействия с системой, находящейся с ним в контакте.

2. Термодинамические системы, состояния, параметры и процессы

Термодинамические параметры состояния системы. Физические величины (температура, давление, объём, плотность и т. д.), характеризующие состояние макросистемы.

Не зависящие от размеров системы параметры называются **интенсивными** (температура, давление, химический потенциал).

Параметры, зависящие от объема или массы системы, называются **экстенсивными** (энергия, энтропия).

- Состояние термодинамической системы называется **равновесным**, если параметры системы имеют определённые значения, не изменяющиеся с течением времени и в системе нет никаких стационарных потоков, вызванных действием каких-либо внешних тел (источников).
- Состояние, в котором хотя бы один из параметров не имеет определенного значения, называется **неравновесным**.

Изолированная система независимо от своего начального состояния в конечном итоге приходит в состояние **термодинамического равновесия**, которое в дальнейшем не изменяется.

2.Термодинамические системы, состояния, параметры и процессы

Термодинамическим процессом называется процесс переход системы из одного термодинамического состояния в другое.

Инфинитезимальный процесс. Если разница между начальным и конечным состояниями системы достаточно мала, то такой процесс называется **инфинитезимальным**.

Термодинамический процесс называется **равновесным или квазистатическим**, если все параметры системы изменяются физически бесконечно медленно, так что система всё время находится в равновесных состояниях.

Равновесный процесс обладает свойством **обратимости**, так как при изменении направления протекания равновесного процесса система будет проходить через те же равновесные состояния, что и в прямом направлении, но в обратной последовательности.

2.Термодинамические системы, состояния, параметры и процессы

Примеры квазистатических процессов:

Изотермический процесс. Система находится в контакте с термостатом, имеющим постоянную температуру. Процесс происходит квазистатически при данной температуре термостата.

Адиабатический процесс. Система не имеет теплового и материального контактов с окружающей средой, но при взаимодействии с окружающей средой может совершаться работа.

Все неравновесные процессы **необратимы**. В этом случае *невозможно привести термодинамическую систему в предыдущее состояние без каких-либо изменений в окружающих систему телах.*

Описание систем, находящихся в *неравновесных состояниях*, занимается **неравновесная термодинамика**.

3. Первое начало термодинамики

Первое начало термодинамики является фундаментальным законом физики макросистем. Результат обобщения большого количества экспериментальных данных. Распространение **закона сохранения энергии** на тепловые процессы.

Три **физические величины** содержатся в математическом выражении этого закона (*при отсутствии материального взаимодействия систем*):

U – внутренняя энергия,

A – работа,

Q – теплота (количество теплоты).

Внутренняя энергия U складывается из энергии взаимодействия частиц системы и энергии их движения в системе центра масс. Внутренняя энергия не включает энергию взаимодействия частиц системы с другими системами.

Внутренняя энергия является **функцией состояния** и не зависит от способа перехода термодинамической системы в это состояние.

Приращение внутренней энергии определяется только конечным и начальным состояниями системы и **не зависит от процесса**, переводящего систему из одного состояния в другое.

3. Первое начало термодинамики

Работа A – является физической величиной, характеризующей механическое взаимодействие систем, сопровождаемое процессом их перемещения в пространстве. Значение работы системы A зависит от совершаемого процесса при переходе системы из одного состояния в другое. При увеличении объема системы $A > 0$. При уменьшении объема системы $A < 0$. При неизменном объеме системы $A = 0$.

Работа, совершаемая внешними силами над системой:

$$A' = -A$$

Количество теплоты Q – является физической величиной, характеризующей непосредственную передачу внутренней энергии от одной макросистемы к другой в результате теплового взаимодействия (теплопередачи). Значение количества теплоты Q зависит от совершаемого процесса при переходе системы из одного состояния в другое. Если в процессе теплопередачи внутренняя энергия системы возрастает, то для системы $Q > 0$. Если в процессе теплопередачи внутренняя энергия системы уменьшается, то для системы $Q < 0$.

3. Первое начало термодинамики

Приращение внутренней энергии ΔU макросистемы при её переходе из начального состояния в конечное равно сумме совершенной над системой работы A' всех внешних сил и количества переданного системе тепла Q :

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

или

$$Q = \Delta U + A$$

Количество теплоты Q , сообщенное макросистеме, идет на приращение её внутренней энергии ΔU и на совершение системой работы A над внешними телами.

Для инфинитезимального процесса:

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

или

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

4. Первое начало термодинамики и процессы идеального газа

Идеальный газ – идеализированная модель газа:

- 1. Собственный суммарный объем молекул значительно меньше объема сосуда.*
- 2. Молекулы взаимодействуют только при упругих столкновениях между собой и стенками.*

Уравнение состояния идеального газа связывает термодинамические параметры состояния – давление p , объем V и температуру T :

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

уравнение Клапейрона-Менделеева.

Внутренняя энергия идеального газа:

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

4. Первое начало термодинамики и процессы идеального газа

где число степеней свободы молекул

$$i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} + 2i_{\text{кол}}.$$

Закон Больцмана о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы молекул.

Работа газа:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV.$$

Изопроцессы:

$$1) T = \text{const}, \Delta U = 0, A = \int_{V_1}^{V_2} \frac{m}{M} \frac{RT}{V} dV = \frac{m}{M} RT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right), Q = A.$$

$$2) V = \text{const}, \Delta U = \frac{i}{2} \frac{m}{M} R \Delta T, A = 0, Q = \Delta U.$$

$$3) p = \text{const}, \Delta U = \frac{i}{2} \frac{m}{M} R \Delta T, A = p \Delta V, Q = \Delta U + A.$$

4. Первое начало термодинамики и процессы идеального газа

Молярная теплоемкость:

$$C_V = \frac{dQ_V}{dT} = \frac{dU}{dT} = \frac{i}{2}R .$$

$$C_p = \frac{dQ_p}{dT} = \frac{i}{2}R + R = C_V + R.$$

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

4. Первое начало термодинамики и процессы идеального газа

Адиабатный процесс:

Из определения процесса:

$$\begin{aligned}\delta Q &= 0 \rightarrow \\ dU + p dV &= 0 \rightarrow \\ p dV &= -C_V dT . \quad (1)\end{aligned}$$

Из уравнения состояния:

$$p dV + V dp = R dT . \quad (2)$$

Преобразования:

$$\frac{dp}{p} = -\gamma \frac{dV}{V}$$

Уравнение адиабатного процесса: $pV^\gamma = \text{const}$

5. Энтропия. Второе начало термодинамики

На примере обратимого процесса идеального газа можно ввести **новую функцию состояния** термодинамической системы – **энтропию S** .

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{pdV}{T} + \frac{\frac{i}{2}RdT}{T} = \frac{RdT}{T} + \frac{\frac{i}{2}RdT}{T}.$$

В термодинамике энтропия определена с точностью до константы!

Адиабатный процесс – изоэнтропийный процесс.

Понятие энтропии было введено в 1865 году **Р. Клаузиусом**.

Статистический смысл определил **Л. Больцман**.

$$S = k \ln W$$

W – число микросостояний, реализующих данное макросостояние. Энтропия – мера хаотизации состояния.

5. Энтропия. Второе начало термодинамики

Энтропия обладает свойством аддитивности: энтропия системы равна сумме энтропий её подсистем.

*Введение энтропии позволило сформулировать **второе начало термодинамики**, определяющее направление протекания термодинамических процессов.*

Любой необратимый процесс в замкнутой системе происходит так, что энтропия системы при этом возрастает.

Формула Больцмана позволяет объяснить постулируемое вторым началом термодинамики возрастание энтропии в замкнутой системе при необратимых процессах: возрастание энтропии означает переход системы из менее вероятных в более вероятные состояния.

Спасибо за внимание!