
ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

-
- **Термодинамика** – раздел физики в котором изучаются макроскопические системы и происходящие в них процессы с энергетической точки зрения, не учитывая их атомно-молекулярное строение.
 - В термодинамике рассматриваются **две** формы передачи энергии системе:
энергия может быть передана в форме **теплоты и в форме работы.**
-

Энергия, теплота, работа

- **Энергия** – единая количественная мера различных форм движения материи и соответствующих им взаимодействий. Энергия количественно характеризует систему с точки зрения возможных в ней превращений движения. **Энергией система обладает всегда.**
- Энергия - **однозначная функция состояния:** в данном состоянии она принимает одно вполне определённое значение.
- При переходе из одного состояния в другое происходит изменение энергии: $\int_1^2 dW = \Delta W = W_2 - W_1$.

Работа -

- процесс передачи энергии системе при воздействии на неё внешних сил.
- Работа совершается при **изменении** состояния системы.
- В отличие от энергии работа – **функция процесса**. Она зависит от того, каким способом система переходит из одного состояния в другое.
- При переходе из состояния 1 в состояние 2: $\int_1^2 \delta A = A_{12}$
Сравнить с энергией: $A_{12} \neq A_2 - A_1$,

d – полный дифференциал; δ – неполный дифференциал.

Теплота -

- это энергия, передаваемая системе в процессе теплообмена с внешними телами.
 - Теплота, как и работа, - **функция процесса**.
 - При совершении над системой *работы* может меняться *как внутренняя энергия системы, так и её внешняя механическая энергия*.
При *теплообмене* изменяется *только внутренняя энергия системы*.
 - При переходе системы в процессе ${}_2$ теплообмена из состояния 1 в состояние 2:
$$\int_1^2 \delta Q = Q_{12}$$
-

Первый закон термодинамики

Изменение энергии системы происходит при сообщении ей теплоты Q и совершении над системой работы A' :

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

W – полная энергия системы. Она состоит из кинетической энергии W_k^{mex} механического движения системы как целого, её потенциальной энергии $W_n^{внеш}$ во внешнем поле и внутренней энергии U . В термодинамике рассматриваются процессы при которых W_k^{mex} и $W_n^{внеш}$ не изменяются, поэтому эти виды энергии не рассматриваются. Работа над системой A' и работа самой системы A связаны:

$$A' = -A$$

С учётом этого:

$$Q = \Delta U + A$$

Теплота, сообщаемая системе, расходуется на изменение внутренней энергии системы и на совершение системой работы против внешних сил.

В дифференциальной форме:

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

$\delta Q > 0$ - теплота подводится к системе;

$\delta Q < 0$ - теплота отводится от системы.

Другая формулировка 1 начала термодинамики

- *Невозможен вечный двигатель 1-ого рода, то есть двигатель, который совершал бы работу в количестве большем, чем полученная извне энергия (невозможен к.п.д. > 100%).*

$$Q = \Delta U + A$$

$$\Delta U = \oint dU = 0, \quad Q = A$$

A не может быть $> Q$

Внутренняя энергия системы

- В общем случае внутренняя энергия системы U состоит из :
- а) кинетической энергии теплового движения молекул;
- б) потенциальной энергии их взаимодействия;
- в) внутриатомной энергии;
- г) внутриядерной энергии.

В молекулярной физике энергии (в) и (г) не учитываются. Для идеального газа энергия (б) не учитывается.

-
- Энергия одной молекулы с i степенями свободы

$$\langle w \rangle = i (kT / 2)$$

- Для произвольной массы газа m : $U = \nu N_A \langle w \rangle$

$$U = \frac{i}{2} \cdot \frac{m}{\mu} N_A kT = \frac{i}{2} \cdot \frac{m}{\mu} RT$$

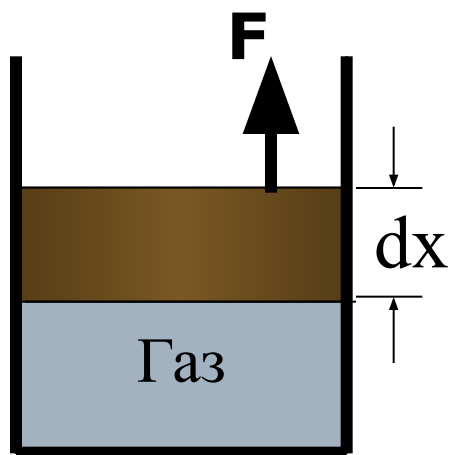
$$U = \frac{i}{2} \cdot \frac{m}{\mu} RT \quad \text{или} \quad U = \frac{i}{2} \cdot PV$$

Работа по изменению объёма газа

- $\delta A > 0$ - система совершает работу над внешними телами;
- $\delta A < 0$ - над системой совершают работу внешние силы.

$$A_{12} = \int_1^2 \delta A$$

Рассчитаем работу по изменению объёма газа.



$$\square \quad \delta A = F dx = p S dx = p dV$$

$$A_{12} = \int_1^2 \delta A = \int_1^2 p dV$$

\square Если $p = const$
(изобарный процесс)

$$A = \int_1^2 p dV = p(V_2 - V_1) = p \Delta V$$

$$\square \quad p \Delta V = (m/\mu) R \Delta T$$

\square Если $p = const$, $(m/\mu) = 1$ моль, $\Delta T = 1$ К, то $A = R$.

Основы теории теплоёмкости газов

1. Основные понятия

- Теплоемкость газа

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad C = \frac{Q}{\Delta T} \quad [C] = \text{Дж/К}$$

- Удельная теплоемкость

$$c_0 = \frac{\delta Q}{m dT} \quad c_0 = \frac{Q}{m \Delta T} \quad [c_0] = \text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$$

- Молярная теплоемкость

$$c = \frac{\delta Q}{\nu dT} \quad c = \frac{Q}{\nu \Delta T} \quad [c] = \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

$$c = \mu c_0$$

$$C = \nu c$$

$$2. \quad V = \text{const}, \quad A = p\Delta V = 0$$

$$Q_V = c_V \nu \Delta T,$$

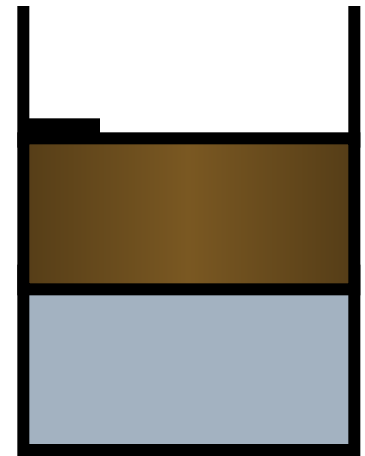
с другой стороны:

$$Q_V = \Delta U = (i/2)\nu R\Delta T$$

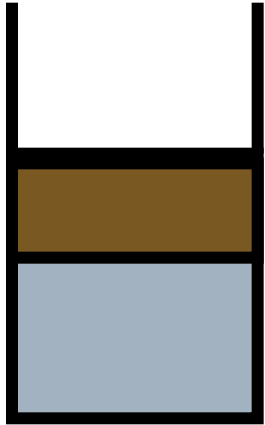
Теплоемкость моля идеального газа
при

постоянном объеме равна :

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



3. $p = \text{const}$



$$Q_p = c_p \nu \Delta T,$$

с другой стороны:

$$\begin{aligned} Q_p &= A + \Delta U = p\Delta V + (i/2)\nu R\Delta T = \\ &= \nu R\Delta T + (i/2)\nu R\Delta T = (1 + i/2)\nu R\Delta T \end{aligned}$$

- Молярная теплоёмкость при постоянном давлении равна:

$$c_p = \left(1 + \frac{i}{2}\right)R \quad \text{или} \quad c_p = \frac{i+2}{2}R$$

$$c_p = R + c_v$$

(уравнение **Майера**)

Применение I начала термодинамики ($Q = \Delta U + A$) к изопроцессам

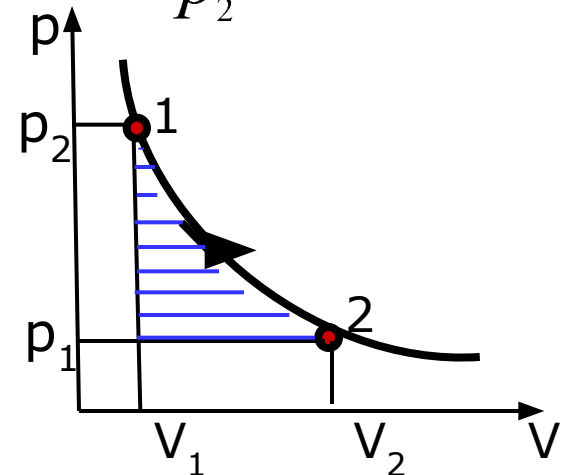
1. Изотермический процесс ($T = \text{const}$).

Внутренняя энергия идеального газа не изменяется,
 $\Delta U = (i/2)\nu R\Delta T = 0$ и $Q = A$

Рассчитаем работу при изотермическом процессе:

$$A = \int_1^2 p dV = \int_1^2 \frac{m}{\mu} RT \frac{dV}{V} = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

На графике работа равна площади заштрихованной фигуры



2. Изобарический процесс

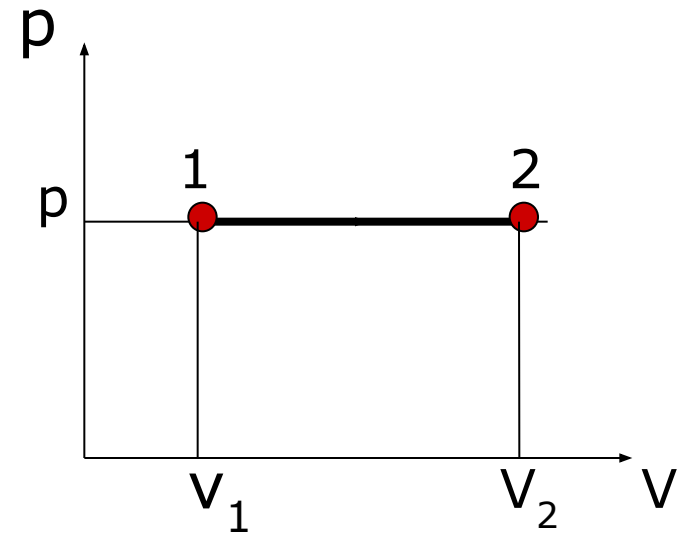
□ $p = \text{const}$

$Q = \Delta U + A$

□ $Q = c_p \nu \Delta T$

□ $\Delta U = (i/2) \nu R \Delta T$

□ $A = p \Delta V = \nu R \Delta T$



Графически работа определяется площадью заштрихованной фигуры.

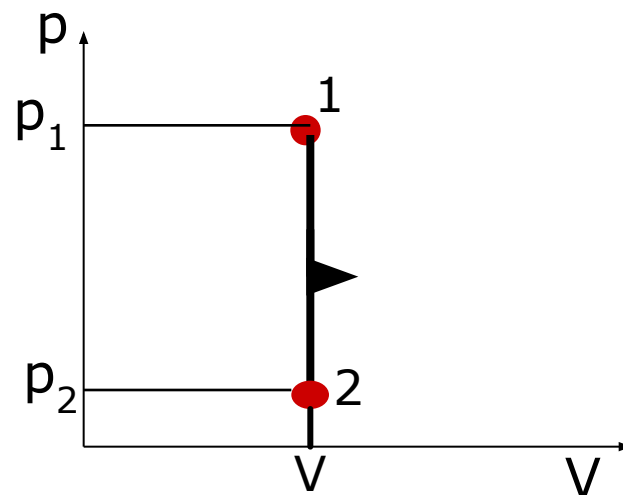
3. Изохорический процесс

□ $V = \text{const}$

$$A = \int p dV = 0$$

$$Q = \Delta U$$

$$Q = \Delta U = c_v \nu \Delta T = \\ = (i/2) \nu R \Delta T$$



4. Адиабатический процесс

- Адиабатным (адиабатическим) называется процесс, происходящий в термодинамической системе без теплообмена с окружающими телами.
- Необходимое и достаточное условие адиабатного процесса:

$$\delta Q = 0$$

- I начало термодинамики для адиабатного процесса:

$$\Delta U = -A$$

Уравнение адиабатного процесса имеет вид:

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma \quad \text{или} \quad \boxed{pV^\gamma = const} \text{ уравнение Пуассона}$$

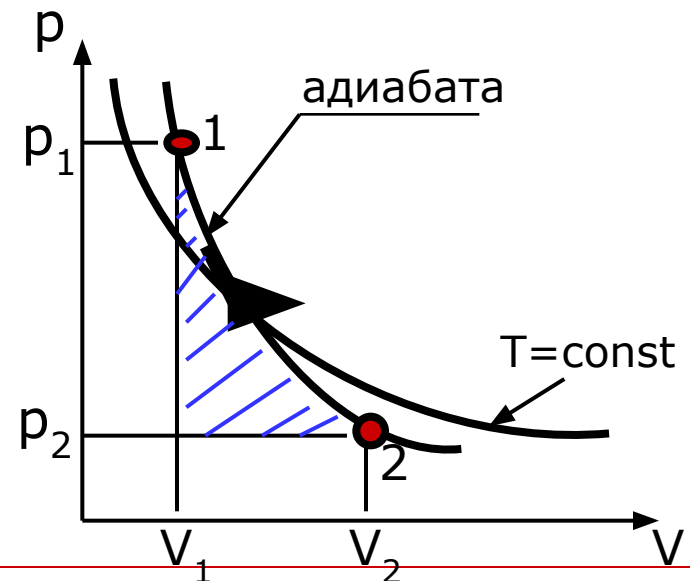
$$\gamma = c_p / c_V = (i + 2) / i$$

Адиабатический процесс (продолжение)

$$\square \Delta U = (\nu/2) \nu R \Delta T$$

$$\square A = \int_1^2 p dV = \int_1^2 \frac{\text{const}}{V^\gamma} dV = \frac{\text{const}}{1-\gamma} V^{1-\gamma} \Big|_1^2 =$$

$$= \frac{1}{1-\gamma} (p_2 V_2 - p_1 V_1)$$



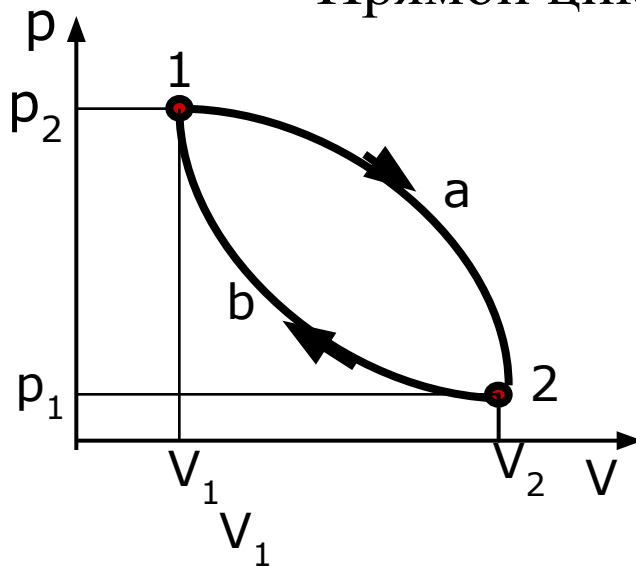
Обратимые и необратимые процессы

- **Обратимыми** называются процессы, которые предполагают возможность возвращения системы в исходное состояние без каких-либо изменений в окружающей среде.
- **Необратимые** процессы в одном направлении протекают самопроизвольно, а для протекания в обратном направлении требуют внешних затрат (необходим «компенсирующий процесс»).
- Все процессы, протекающие при конечных разностях температур или при наличии сил трения, являются необратимыми. Т.об., **все реальные процессы являются необратимыми.**

Круговые процессы

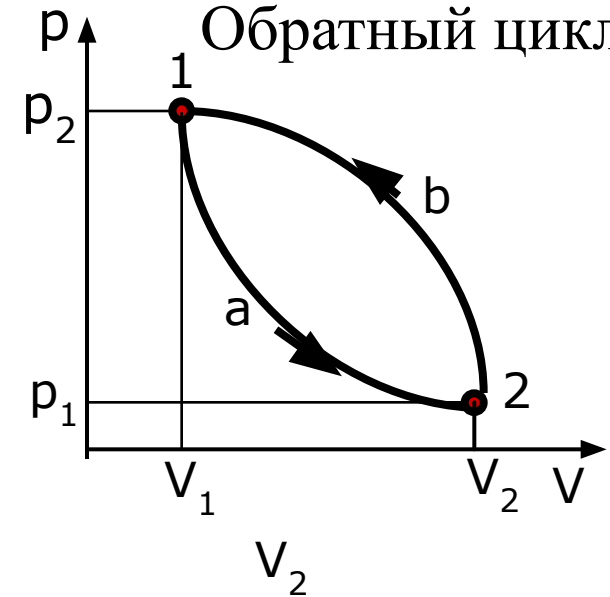
- Если тело из состояния 1 переводится в состояние 2, а затем через другие промежуточные состояния возвращается в состояние 1, то совершается круговой процесс или цикл.

Прямой цикл



$$A = A_{1a2} - A_{2b1} > 0$$

Обратный цикл

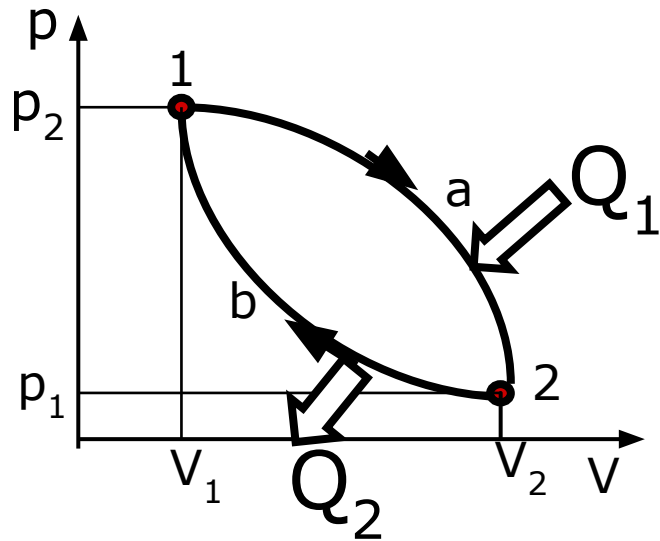


$$A = A_{1a2} - A_{2b1} < 0$$

$$Q = \Delta U + A$$

$$\Delta U = 0$$

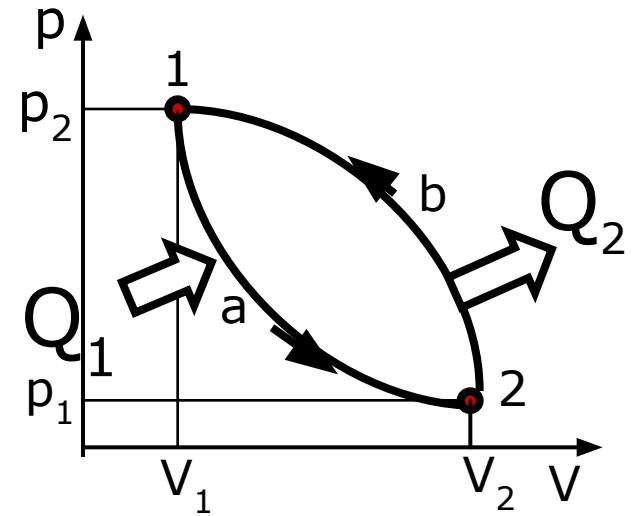
Прямой цикл



$$A = Q_1 - Q_2 > 0$$

$$Q_1 > Q_2$$

Обратный цикл



$$A = Q_1 - Q_2 < 0$$

$$Q_1 < Q_2$$

К.п.д. тепловой машины

- *К.п.д. тепловой машины* (η) - это отношение совершаемой за цикл работы A к получаемой за цикл теплоте Q_1 .

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

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

Второе начало термодинамики

- **Клаузиус:** не возможен процесс, единственным результатом которого был бы переход теплоты от холодного тела к нагретому.
- **Томсон:** Невозможен такой периодический процесс, единственным результатом которого было бы получение работы за счёт теплоты, взятой от одного источника.

Второе начало термодинамики

(продолжение)

- Невозможен вечный двигатель второго рода (перпетуум мобиле второго рода), т.е. двигатель, полностью превращающий в работу всю полученную извне теплоту (имеющий к.п.д. 100 %).
-

Цикл Карно

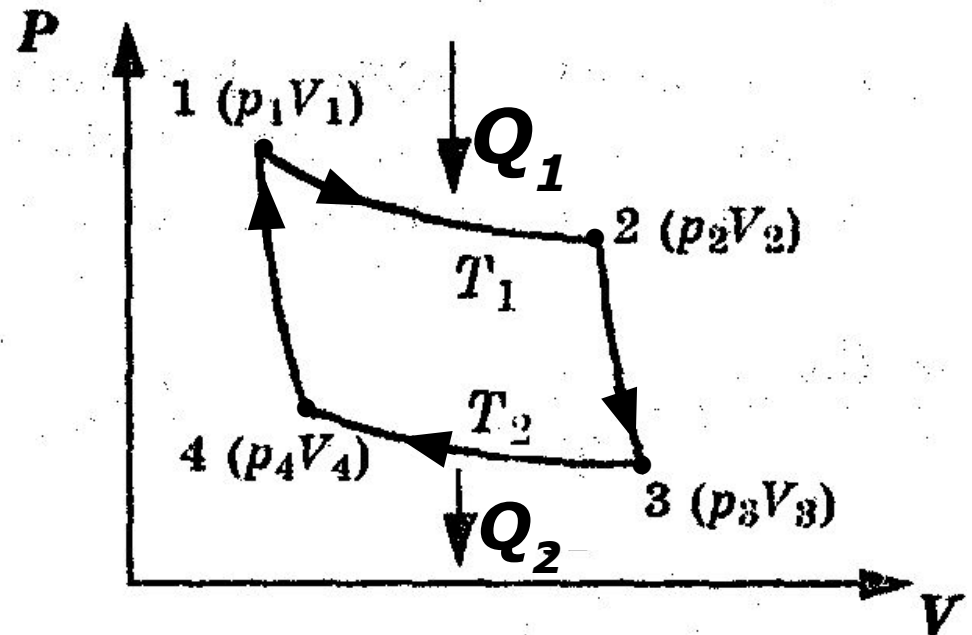
- Сади Карно установил, что наибольший к.п.д. имеет процесс, состоящий из двух изотерм и двух адиабат.

$$1 \rightarrow 2 \quad T_1 = \text{const}$$

$$2 \rightarrow 3 \quad \delta Q = 0$$

$$3 \rightarrow 4 \quad T_2 = \text{const}$$

$$4 \rightarrow 1 \quad \delta Q = 0$$

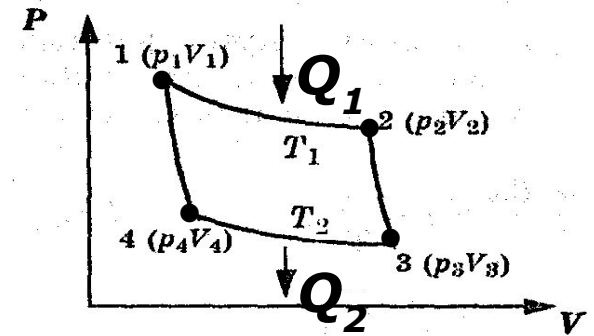


Цикл Карно (продолжение)

К.п.д. цикла Карно

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{A_{12} - A_{34}}{A_{12}}$$

$$A = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$



$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\eta_{\text{необ}} < \frac{T_1 - T_2}{T_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\eta \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

одна из математических формулировок II начала термодинамики, или:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Приведенное количество теплоты

- Отношение количества теплоты Q , полученной или отданной системой (телом) при изотермическом процессе к температуре T этого процесса называется *приведенным количеством теплоты*:

$$Q^* = \frac{Q}{T}$$

- Для произвольного процесса

$$dQ^* = \frac{\delta Q}{T} \quad Q^* = \int \frac{\delta Q}{T}$$

- При нагревании тела $Q^* > 0$

- при охлаждении $Q^* < 0$

Для обратимого цикла Карно

$$Q^* = \oint \frac{\delta Q}{T} = 0, \text{ так как}$$

$$Q^* = \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

Интеграл $\oint \frac{\delta Q}{T}$ выражает изменение некоторой функцией состояния тела, названной Клаузиусом **энтропией** тела и обозначаемой S .

□ **Энтропия – функция состояния системы**

□ Изменение энтропии $dS = \frac{\delta Q}{T}$

□ При переходе системы из состояния 1 в состояние 2: $S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$

□ Энтропия системы тел равна сумме энтропий тел, входящих в систему

□ *Энтропия изолированной системы при любых происходящих в ней процессах не может убывать:*

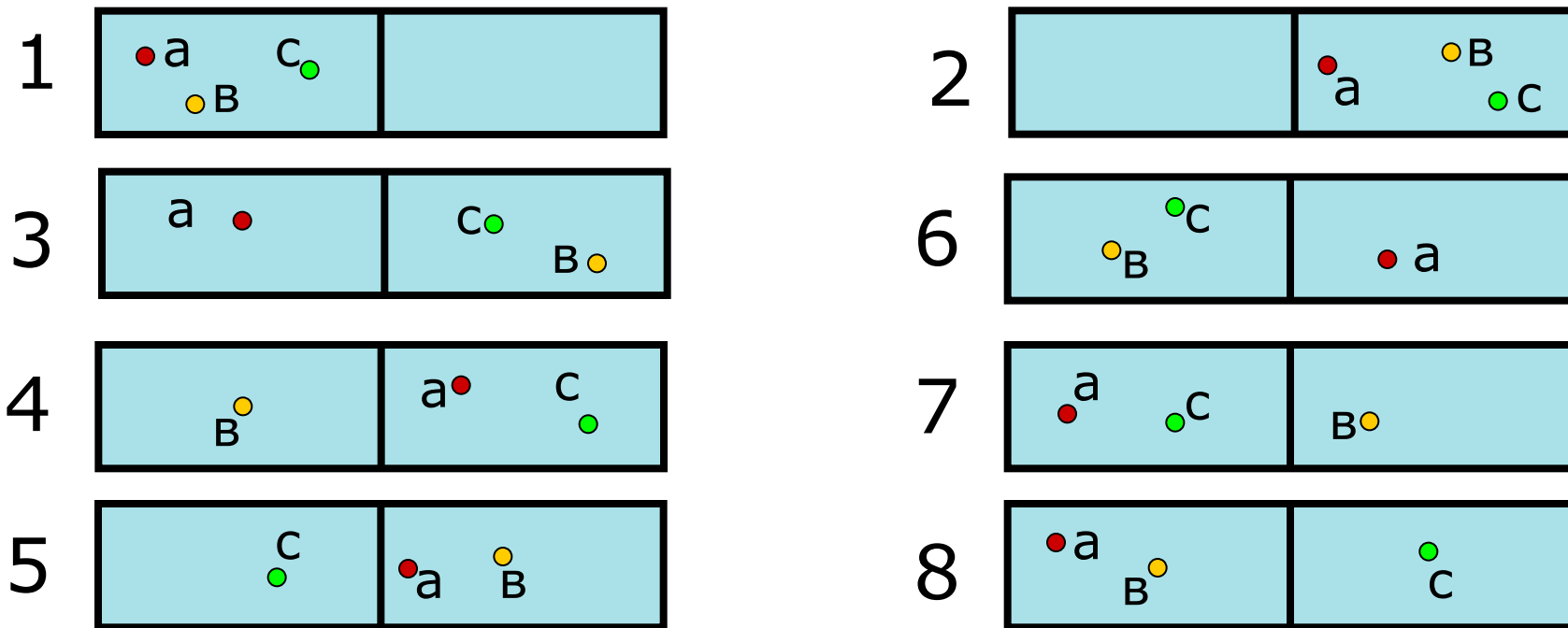
$$\Delta S \geq 0$$

$$dS \geq 0$$

ещё одна математическая

формулировка II начала термодинамики

Статистический смысл II начала термодинамики



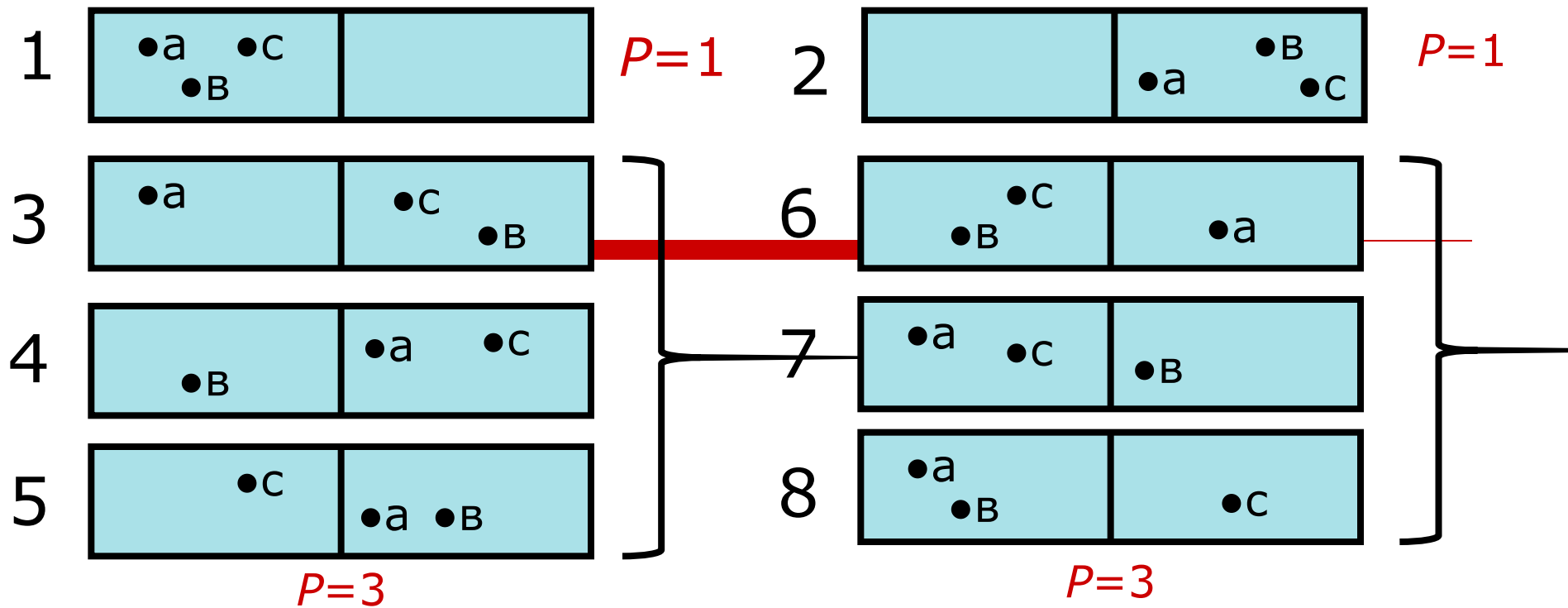
□ Вероятностью микрораспределения w называют

$$w = \lim_{t \rightarrow \infty} (\Delta t / t),$$

где Δt - время наблюдения данного микрораспределения;

t - время наблюдения за системой.

$$w = 1/8$$



Термодинамическая вероятность состояния P

показывает сколькими возможными микрораспределениями осуществляется данное состояние системы

$$W = P \cdot w, \quad W = P \cdot (1/8)$$

W – вероятность какого-либо состояния системы

- Больцман постулировал, что между энтропией и термодинамической вероятностью существует связь:

$$S = k \ln P$$

где k – постоянная Больцмана,

P - термодинамическая вероятность.

Для замкнутой системы $W \sim P$, поэтому:

$$S \sim k \ln W$$

Для любых процессов в замкнутой системе:

$$\Delta W > 0, \text{ следовательно и } \Delta S > 0.$$

Статистический смысл второго начала термодинамики

- Закон возрастания энтропии выражает постоянную тенденцию системы к переходу в более вероятное состояние.
 - Чем из меньшего числа частиц состоит система, тем более вероятны отступления от второго начала термодинамики (флуктуации).
 - Процессы, невозможные по второму закону, в статистической физике являются не невозможными, а только очень мало вероятными.
-

Границы применимости II начала термодинамики

- II начало термодинамики выполняется тем более точно, чем из большего числа частиц состоит система;
 - II начало термодинамики применимо для замкнутых систем.
-