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 поцесса**. 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 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 $W_к^{мех}$ механического движения системы как целого, её потенциальной энергии $W_п^{внеш}$ во внешнем поле и внутренней энергии U. В термодинамике рассматриваются процессы при которых $W_к^{мех}$ и $W_п^{внеш}$ 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%).***

$$\boldsymbol{Q} = \Delta \boldsymbol{U} + \boldsymbol{A}$$

$$\Delta U = \oint dU = 0, \qquad \boldsymbol{Q} = \boldsymbol{A}$$

$\boldsymbol{A}$ не может быть $> \boldsymbol{Q}$

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***: $\boldsymbol{U = \nu N_A \langle w \rangle}$

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

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

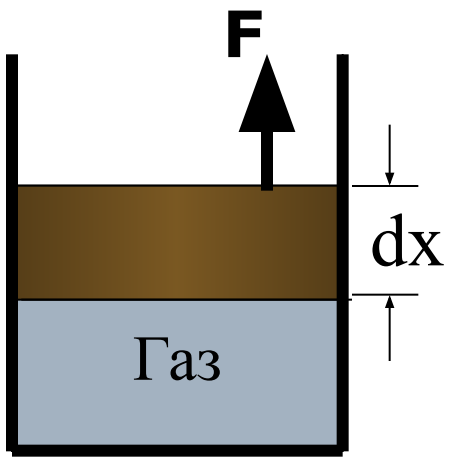
Работа по изменению объёма газа

- δA>0 - система совершает работу над внешними телами;

- δA<0 - над системой совершают работу внешние силы.

$$A_{12} = \int_{1}^{2} \delta A$$

Рассчитаем работу по изменению объёма газа.



- $\delta A = Fdx = pSdx = pdV$

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

- Если $p = const$ (изобарный процесс)

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

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

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

Основы теории теплоёмкости газов
1. Основные понятия

- Теплоемкость газа

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

- Удельная теплоемкость

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

- Молярная теплоемкость

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

$$c = \mu c_0, \qquad C = \nu c$$

2. V = const, A=pΔV=0

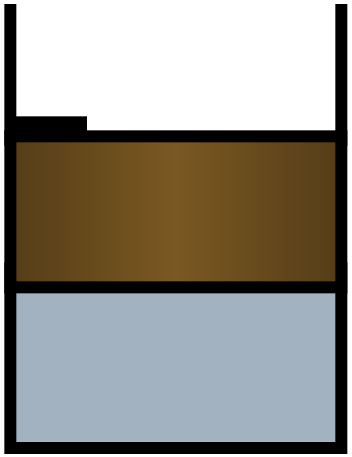
$$Q_v = c_v \nu \Delta T,$$

с другой стороны:

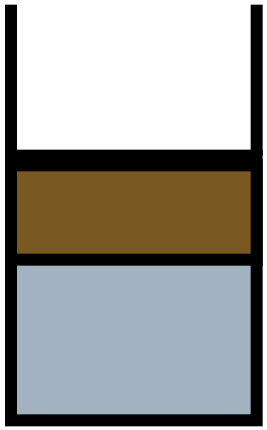
$$Q_v = \Delta U = (i/2)\nu R \Delta T$$

Теплоемкость моля идеального газа при постоянном объеме равна :

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



3. p = const



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

с другой стороны:

$$Q_p = A + \Delta U = p\Delta V + (i/2)\nu R\Delta T =$$
$$= \nu R\Delta T + (i/2)\nu R\Delta T = (1 + i/2)\nu R\Delta T$$

- Молярная теплоёмкость при постоянном давлении равна:

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

$$\boxed{c_p = R + c_v}$$ (уравнение Майера)

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

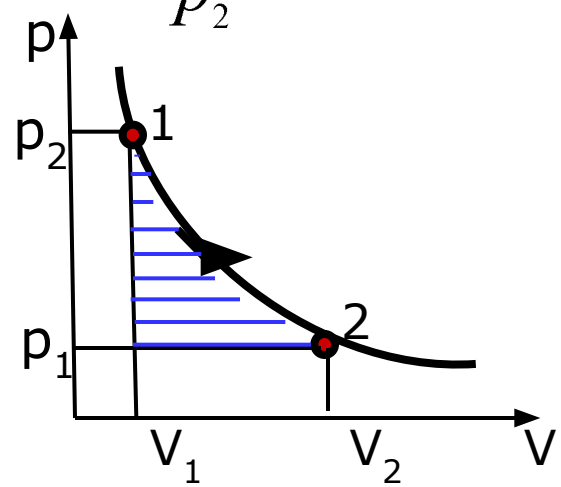
- **1. Изотермический процесс (T = const).**

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

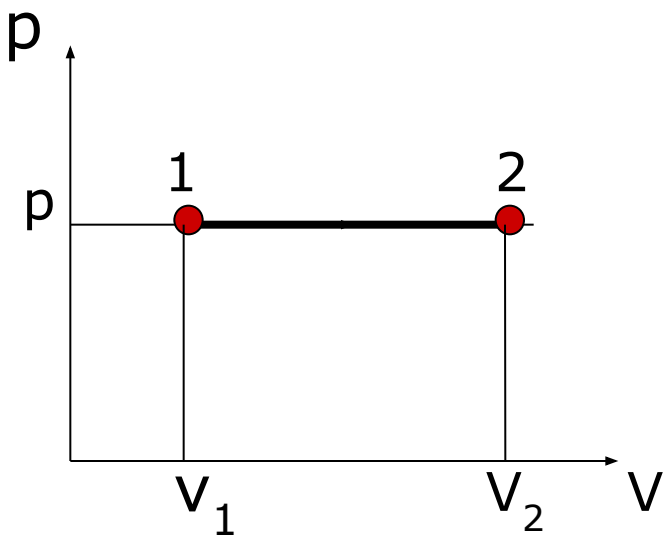


2.Изобарический процесс

- p=const

$$\mathbf{Q = \Delta U + A}$$

- $Q = c_p \nu \Delta T$
- $\Delta U = (i/2)\nu R \Delta T$
- $A = p\Delta V = \nu R \Delta T$



Графически работа определяется площадью заштрихованной фигуры.

3. Изохорический процесс

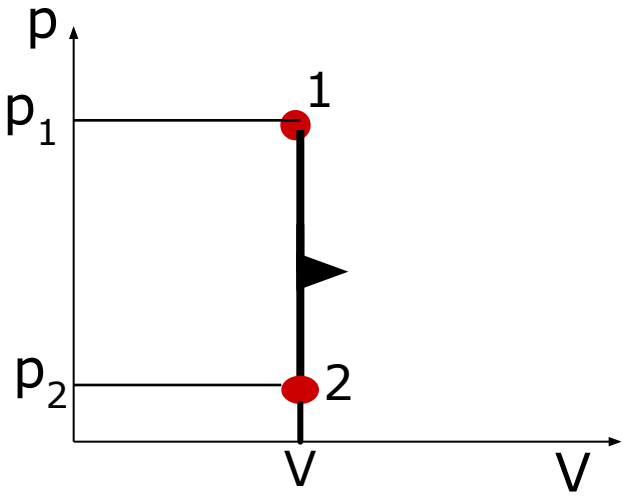
- $V = const$

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

$$Q = \Delta U$$

$$Q = \Delta U = c_v \nu \Delta T =$$

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



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:

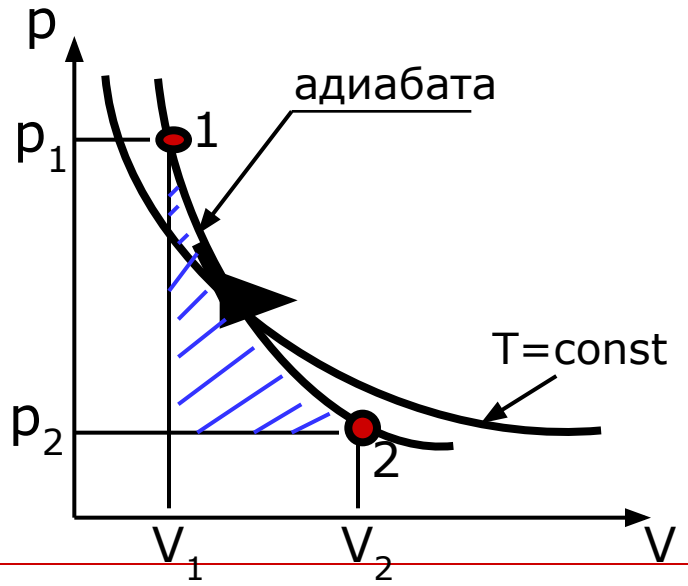
$$p_1 V_1^{\gamma} = p_2 V_2^{\gamma}$$ или $$\boxed{pV^{\gamma} = const}$$ ***уравнение Пуассона***

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

Адиабатический процесс (продолжение)

- $\Delta U = (i/2)\nu R \Delta T$
- $A = \int_1^2 p dV = \int_1^2 \frac{const}{V^\gamma} dV = \frac{const}{1-\gamma} V^{1-\gamma} \Big|_1^2 =$

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



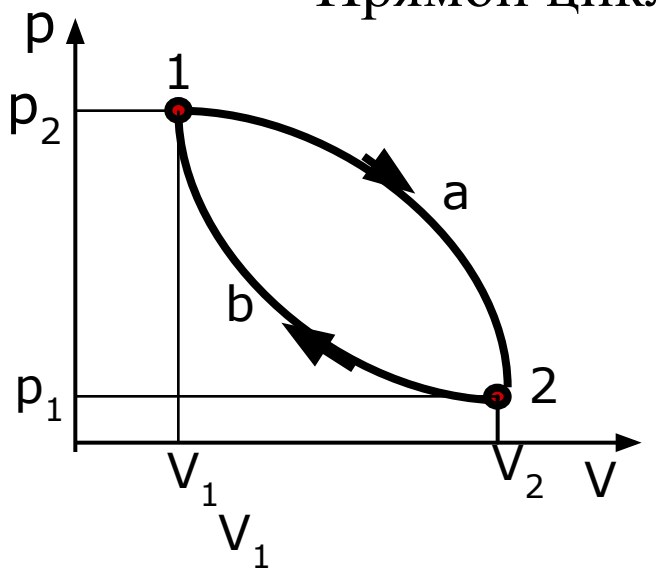
Обратимые и необратимые процессы

- ***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.**

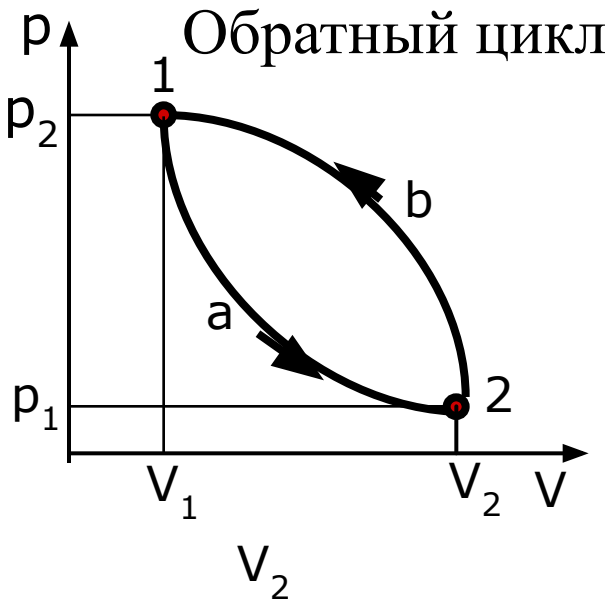
Круговые процессы

- 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



Обратный цикл



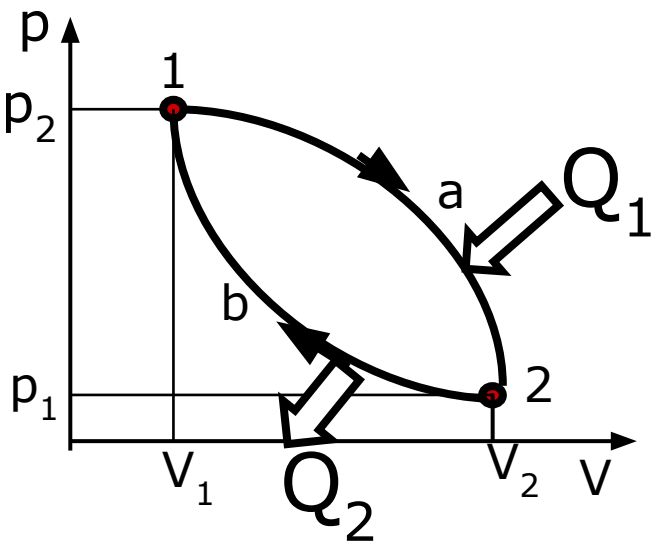
$$A = A_{1a2} - A_{2в1} > 0$$

$$A = A_{1a2} - A_{2в1} < 0$$

$$Q = \Delta U + A$$

$$\Delta U = 0$$

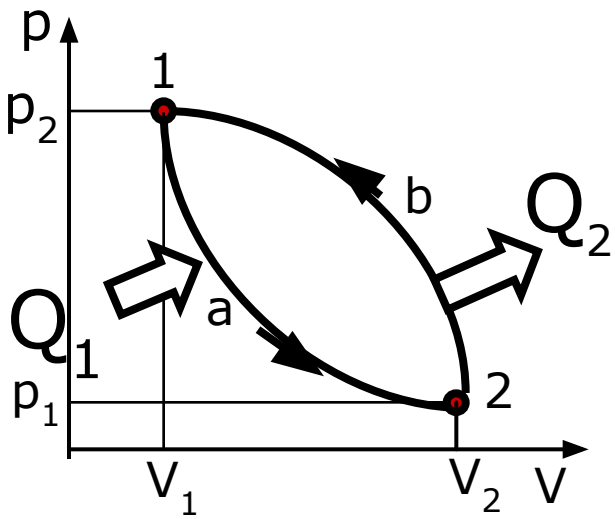
Прямой цикл



$$A = Q_1 - Q_2 > 0$$

$$Q_1 > Q_2$$

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 А 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

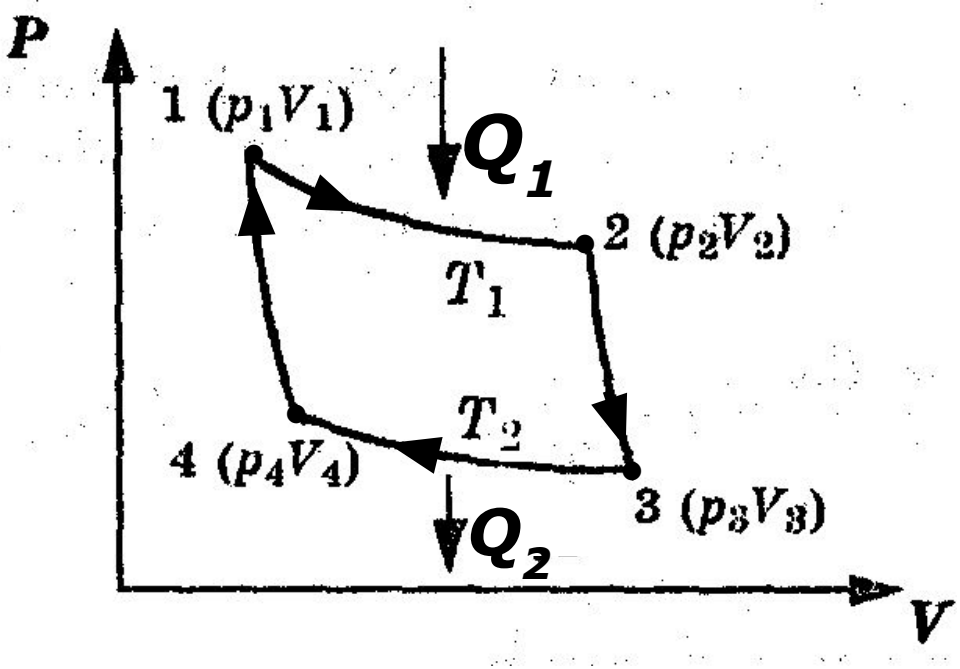
- Сади Карно установил, что наибольший к.п.д. имеет процесс, состоящий из двух изотерм и двух адиабат.

1 → 2 T_1=const

2 → 3 δQ=0

3 → 4 T_2=const

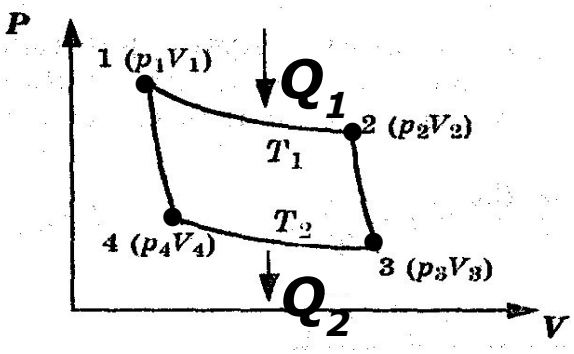
4 → 1 δQ=0



Цикл Карно (продолжение)

К.п.д. цикла Карно

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



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

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

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

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

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

одна из математических формулировок II начала термодинамики, или:

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

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

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

- При нагревании тела $Q^* > 0$

- при охлаждении $Q^* < 0$

Для обратимого цикла Карно

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

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

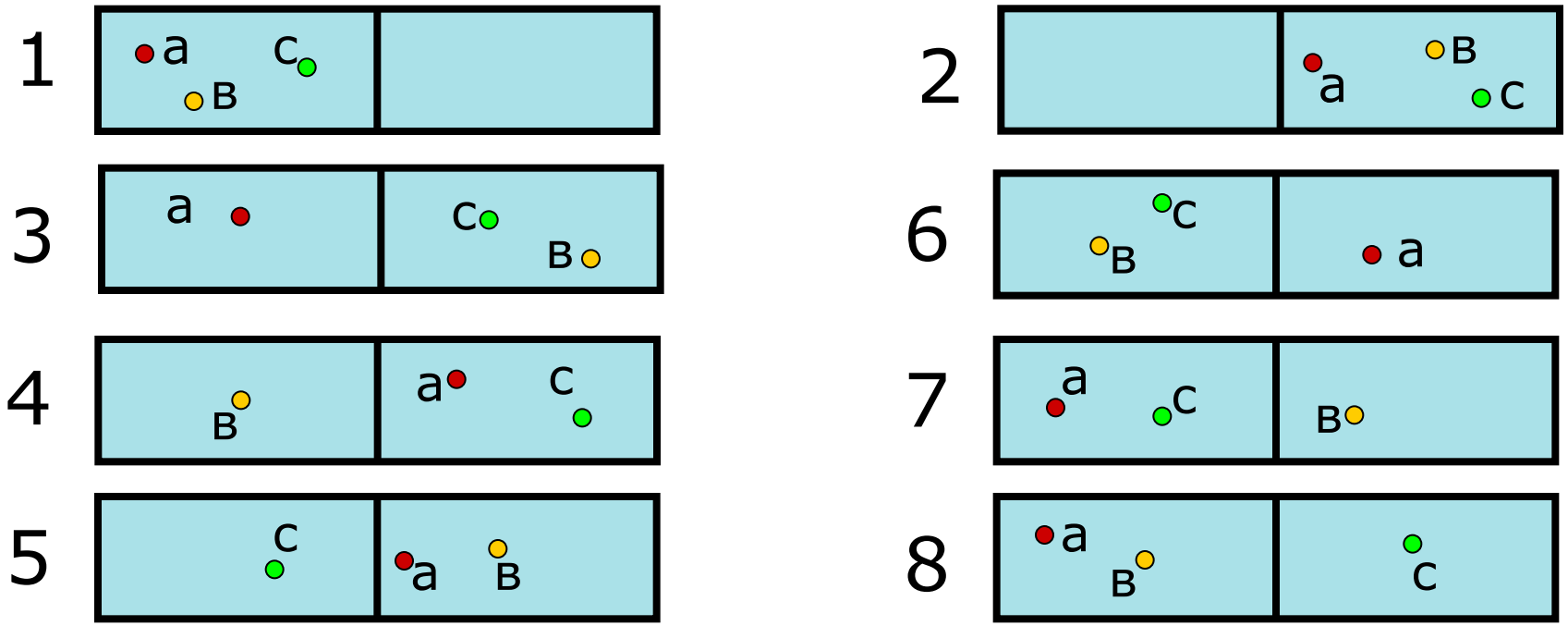
Интеграл $\oint \frac{\delta Q}{T}$ выражает изменение некоторой функции состояния тела, названной Клаузиусом энтропией тела и обозначаемой S.

- 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:*

$$\left.\begin{array}{l} \boxed{\Delta S \geq 0} \\ \boxed{dS \geq 0} \end{array}\right\}$$

ещё одна математическая формулировка II начала термодинамики

Статистический смысл II начала термодинамики



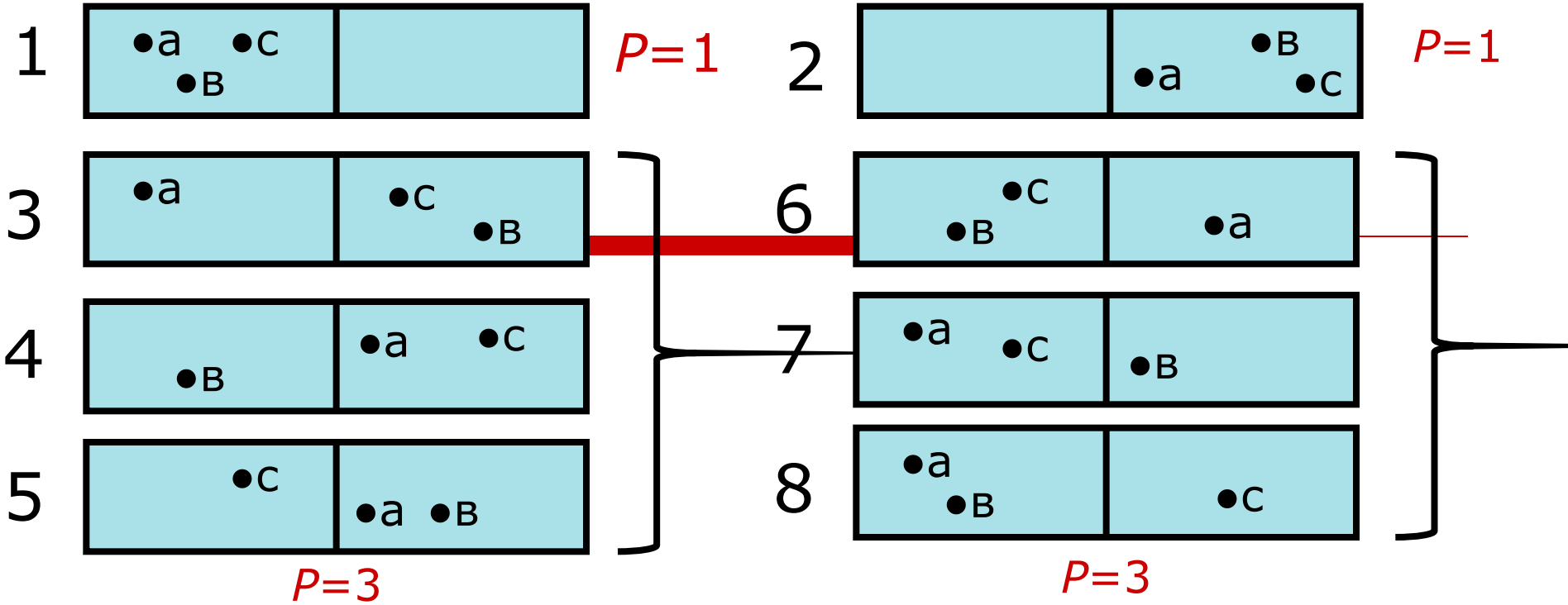
- *Вероятностью микрораспределения* ***w*** *называют*

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

где Δt- время наблюдения данного микрораспределения;

t - время наблюдения за системой.

$$\boxed{w = 1/8}$$



Термодинамическая вероятность состояния P

показывает сколькими возможными микрораспределения-ми осуществляется данное состояние системы

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

W – вероятность какого-либо состояния системы

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

$$S = k\,lnP$$

где k –постоянная Больцмана,

P - термодинамическая вероятность.

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

$$S \sim k\,lnW$$

Для любых процессов в замкнутой системе:

$\Delta W > 0$, 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.