

ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ -1.

1.1. Работа идеального газа при изменении его объема.

Термодинамика есть феноменологическая теория макроскопических процессов, сопровождающихся превращениями энергии. На основе многочисленных опытных фактов в термодинамике формулируются два основополагающих закона: первое начало (закон) термодинамики, представляющее собой частную форму закона сохранения энергии, и второе начало (закон) термодинамики, характеризующее направление протекающих в природе макроскопических процессов.

Одним из основных понятий термодинамики – **термодинамическая система** – совокупность материальных тел, а также полей, находящихся в механическом и/или тепловом взаимодействии, а также обменивающихся друг с другом веществом.

Пусть в системе частиц происходит какой-либо равновесный термодинамический процесс, сопровождающийся малым изменением объёма системы (рис. 1.1). В этом случае малое перемещение $d\vec{x}_i$ участка dS_i поверхности системы осуществляется за счет работы сил давления

$$\delta A_{pi} = (d\vec{F}_i \cdot d\vec{x}_i) = p dS_i d\vec{x}_i \cos \alpha = p dV_i$$

где p – равновесное значение давления в системе, dV_i – малое приращение объёма системы.

Суммируя по всем элементам поверхности системы, получим выражение для полной элементарной работы газа

$$\delta A_p = \sum_i \delta A_{pi} = \sum_i p dV_i = p \sum_i dV_i = p dV \quad (1)$$

где dV – общее элементарное приращение объёма системы (на рис. 1.1 – заштрихованная область). В (1) символ дельта означает, что элементарная работа не является полным дифференциалом, а работа не является функцией состояния.

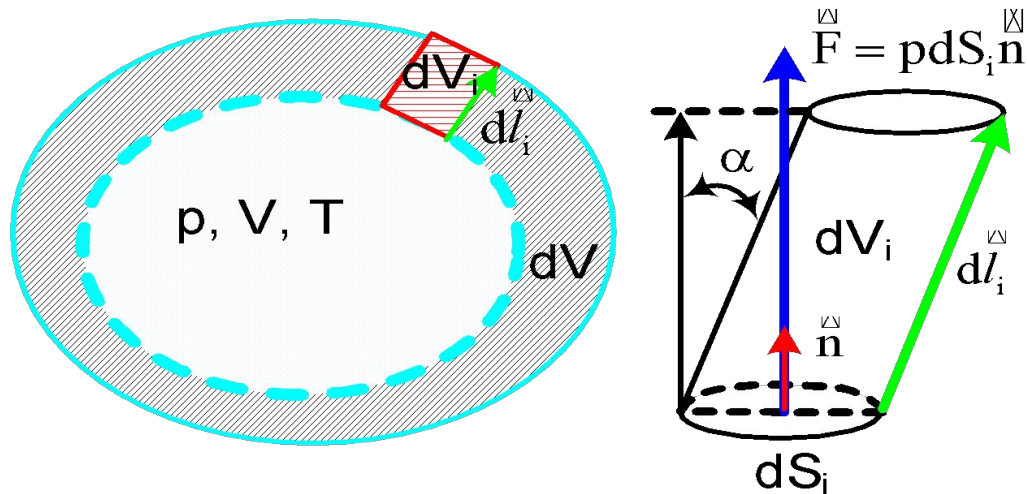


Рис. 1.1

Полная работа расширения системы при конечном изменении объема от объема V_1 до V_2 , определяется выражением:

$$A_p = \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (2)$$

Из уравнения (1) следует, что при $dV > 0$ $\delta A_p > 0$, а когда $dV < 0$, то и $\delta A_p < 0$. С другой стороны, по третьему закону Ньютона $\vec{F} = -\vec{F}_{\text{внеш}}$ работа A_p , которая совершается системой над внешними телами, и работа A' , которая совершается внешними телами над системой отличаются только знаком:

$$A_p = -A'. \quad (3)$$

Для выполнения интегрирования необходимо знать зависимость давления от объема системы $p(V)$ для данного равновесного процесса. Соотношение (2) позволяет интерпретировать значение работы геометрически на p - V диаграмме термодинамического процесса, как площадь, ограниченную кривой процесса и осью объема (рис. 1.2).

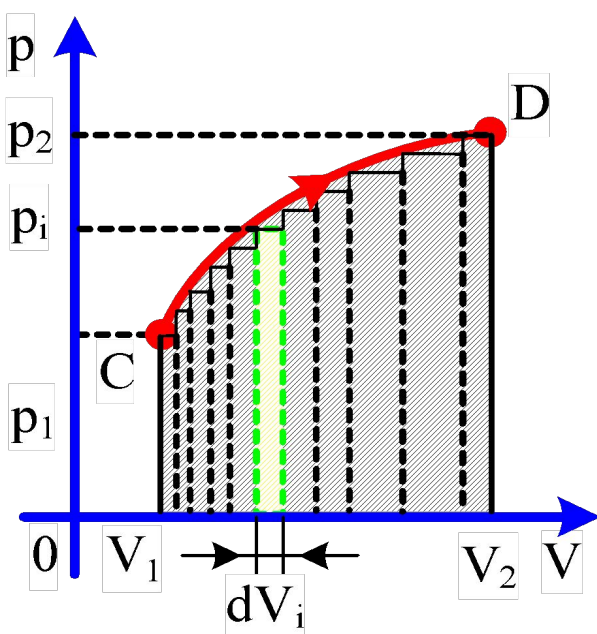


Рис. 1.2

Для примера рассмотрим некоторые процессы в идеальном газе, сопровождающиеся макроскопической работой.

1. **Изобарный процесс** ($v=\text{const}$, $p=\text{const}$). В этом случае из (2) непосредственно видно, что $A_p = p(V_2 - V_1) = \nu R(T_2 - T_1)$.

2. **Изохорный процесс** ($v=\text{const}$, $V=\text{const}$). Очевидно, что $A_V = 0$.

3. **Изотермический процесс** ($v=\text{const}$, $T=\text{const}$). В этом случае $p=p(V, T)$. Из уравнения

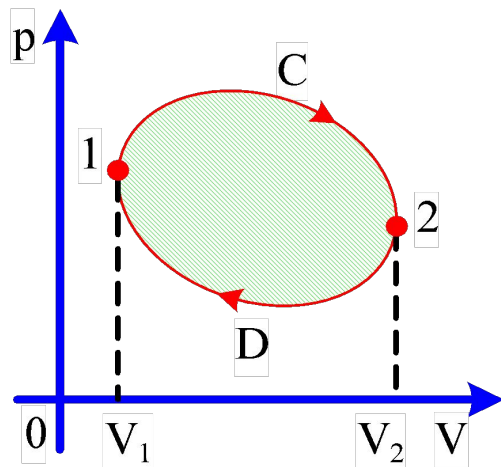
состояния идеального газа имеем $p = \nu RT \frac{1}{V}$. Подставляя это выражение для давления в (2) и интегрируя с учетом, что $\nu RT = \text{const}$, получим:

$$A_T = \int_{V_1}^{V_2} \nu RT \frac{dV}{V} = \nu RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \frac{m}{\mu} RT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = p_1 V_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = p_2 V_2 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

4. **Циклический (круговой) процесс**. При таком процессе (см. рис.1.3) макроскопическая работа численно равна площади, охватываемой кривой процесса:

$$A = \oint pdV = A_{1C2} + A_{2D1} = \int_{V_1}^{V_2} pdV + \int_{V_2}^{V_1} pdV \neq 0$$

Рис. 1.3



Работа при круговом процессе есть заштрихованная на диаграмме (1.3) площадь. Работа положительна, если процесс на p - V - диаграмме совершается в направлении по часовой стрелке, и отрицательна в противоположном случае.

1.2. Количество теплоты.

Обмен энергией между двумя и более термодинамическими системами может быть осуществлен передачей количества теплоты.

Количеством теплоты Q называется энергия, которая передается от одной термодинамической системы к другой при их непосредственном контакте или путем излучения. Теплота и работа обладают тем общим свойством, что они определены лишь в процессе передачи энергии термодинамической системе, а их численные значения зависят от вида этого процесса, т.е. теплота как и работа не является функцией состояния системы.

1.3. Внутренняя энергия. Первое начало термодинамики.

Одним из основных законов природы, установленный на основе опытов и наблюдений, является закон сохранения энергии. Если обозначить полную энергию системы через E , то математическая запись закона сохранения энергии для консервативной системы будет иметь вид: $E = \text{const}$ или $\Delta E = E_2 - E_1 = 0$. В случае неконсервативной системы, находящийся в механическом и тепловом взаимодействии с окружающими системами, изменение энергии термодинамической системы равно разности между количеством теплоты Q , полученной системой, и совершенной ею работы A_p :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = Q - A_p. \quad (4)$$

Это уравнение и есть общее аналитическое уравнение первого начала термодинамики, представляющее собой частный случай общего закона сохранения энергии.

Рассмотрим произвольный круговой процесс (рис. 1.3). Тогда на основании уравнения (4) имеем:

$$\oint_{(\text{X})} \delta Q - \oint_{(\text{X})} \delta A_p = \oint_{(\text{X})} (\delta Q - \delta A_p) = 0 \quad \text{или } Q - A_p = 0. \quad (5)$$

Отсюда следует, что значение интеграла $\int_1^2 (\delta Q - \delta A_p)$ между состояниями 1 и 2 не зависит от рода процесса, а определяется начальным и конечным состояниями системы. В самом деле, уравнение (5) можно представить в виде (см. рис.1.3)

$$\int_{1C2} (\delta Q - \delta A_p) + \int_{2D1} (\delta Q - \delta A_p) = 0 \quad \text{Т.к.} \quad \int_{2D1} (\delta Q - \delta A_p) = - \int_{1D2} (\delta Q - \delta A_p),$$

то $\int_{1C2} (\delta Q - \delta A_p) = \int_{1D2} (\delta Q - \delta A_p)$. Это означает, что разность элементарных количеств теплоты и произведенной системой работы $(\delta Q - \delta A_p)$, представляет собой полный дифференциал некоторой функции состояния системы, которую обозначим через U и назовем внутренней энергией. Таким образом

$$\delta Q = dU + \delta A_p. \quad (6)$$

Это обобщение закона сохранения и превращения энергии для термодинамической системы называется **первым началом термодинамики**. В случае конечных приращений уравнение (6) записывается в виде:

$$Q = \Delta U + A_p \quad (6 \text{ а})$$

которое читается следующим образом: **количество теплоты Q , переданное системе, тратится на изменение внутренней энергии этой системы ΔU и на совершение ею макроскопической работы A_p .**

Работа внешних сил равна работе системы, взятой с обратным знаком ($A' = -A_p$) (уравнение (3)). Следовательно, уравнение (6а), представимо в виде:

$$\Delta U = Q + A'. \quad (7)$$

Перечислим **свойства внутренней энергии**:

- 1) Внутренняя энергия является функцией состояния.
- 2) Внутренняя энергия определена с точностью до произвольной постоянной U_0 .
- 3) Внутренняя энергия системы равна сумме внутренних энергий отдельных её частей (свойство аддитивности).

Из первого начала термодинамики следует невозможность гипотетического кругового процесса, в результате которого система совершала бы работу над внешними телами, не обмениваясь при этом теплотой с окружающей средой. Так как процесс круговой ($\Delta U = U_2 - U_1$) и $U_2 = U_1$, а система теплоизолирована ($Q=0$), то на основании первого начала термодинамики (6а) с необходимостью следует $A_p = 0$. Таким образом, осуществить круговой процесс без теплообмена с окружающей средой невозможно, а следовательно, невозможен вечный двигатель первого рода.

1.4. Внутренняя энергия идеального газа.

Согласно определению идеального газа, молекулы не взаимодействуют друг с другом, за исключением моментов их непосредственного столкновения. Поэтому внутренняя энергия идеального газа, с точностью до постоянного слагаемого U_0 равна сумме только кинетических энергий теплового движения всех его частиц. Для вычисления внутренней энергии идеального газа массой m нужно умножить среднюю энергию одной молекулы $\langle E_k \rangle$ на число молекул N :

$$U = \frac{i}{2} kTN + U_0$$

где i – число степеней свободы молекулы газа.

Формула $\langle E_k \rangle = \frac{i}{2} kT$ выражает закон равнораспределения энергии молекул по степеням свободы.

Подставив в последнее выражение $N = \nu N_A = \frac{m}{\mu} N_A$, получим:

$$U = \frac{i}{2} \frac{m}{\mu} k N_A T + U_0 = \frac{i}{2} \nu RT + U_0 \quad (9)$$

Как видно из (9) внутренняя энергия идеального газа в количестве $\nu = \text{const}$ молей зависит только от одного параметра – его абсолютной температуры: $U = U(T)$. Это обстоятельство служит основой для выбора начала отсчета внутренней энергии. Принято считать, что внутренняя энергия идеального газа равна нулю, когда ее абсолютная температура равна нулю. Тогда согласно выражению (9), постоянное слагаемое U_0 так же равно нулю.

С учетом этого, соотношение для внутренней энергии идеального газа примет вид:

$$U = \frac{i}{2} \frac{m}{\mu} RT = \frac{i}{2} \nu RT \quad (10)$$

Используя уравнение Менделеева – Клайперона, из формулы (10) находим еще одно выражение для вычисления внутренней энергии идеального газа:

$$U = \frac{i}{2} pV \quad (10)^*$$

Таким образом, внутренняя энергия идеального газа прямо пропорциональна произведению давления p на объем V , занимаемым идеальным газом. Если температура идеального газа массой $m = \text{const}$ изменяется на $\Delta T = T_2 - T_1$, то согласно (10) и (10)* внутренняя энергия газа изменяется на величину:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \frac{i}{2} \nu R \Delta T = \frac{i}{2} (p_2 V_2 - p_1 V_1) \quad (11)$$

1.5. Применение первого начала термодинамики к изопроцессам

1. Изохорический процесс: $V = \text{const}$. Так как $A_V = 0$, то на основании (6а) будем иметь $Q_V = \Delta U = U_2 - U_1$, (рис. 1.5) или для элементарного процесса

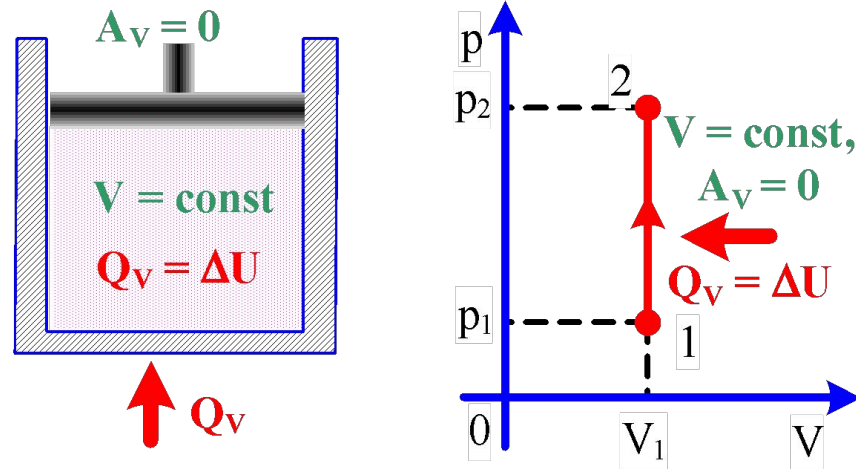


Рис. 1.5

Для идеального газа с учётом (11)

$$Q_V = \frac{i}{2} \nu R (T_2 - T_1) = \frac{i}{2} (p_2 - p_1) V$$

Т.о. при изохорическом процессе всё количество теплоты тратится на приращение внутренней энергии.

2. Изобарический процесс: $p = \text{const}$. При изобарическом процессе изменяется и температура и объем газа. Следовательно $Q_p = \Delta U + A_p = \Delta U + p(V_2 - V_1)$, или для элементарного процесса

$$\delta Q_p = dU + \delta A_p = dU + p dV \quad (13)$$

Тепло, подводимое к системе, идёт на приращение её внутренней энергии и совершение работы (рис. 1.6)

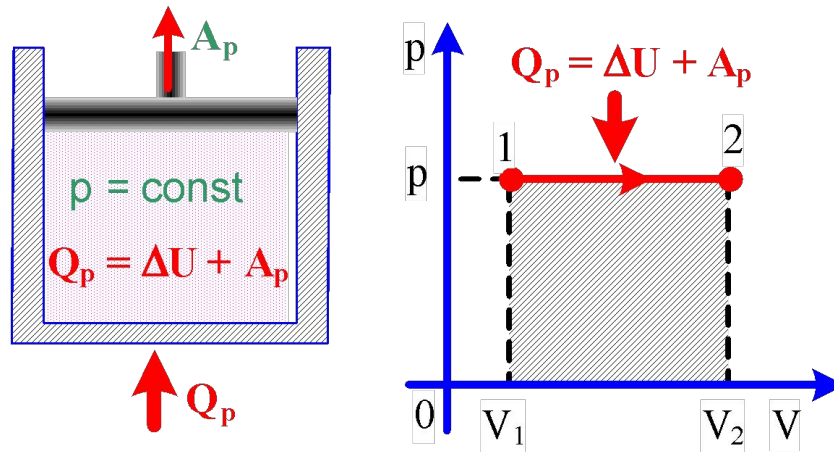


Рис. 1.6

Для идеального газа

$$Q_p = \frac{i+2}{2} \nu R (T_2 - T_1) = \frac{i+2}{2} p (V_2 - V_1) = \frac{i+2}{2} A_p \quad (14)$$

3. Изотермический процесс: $T = \text{const}$. Для идеального газа $\Delta U_T = 0$, поэтому имеем с учётом $Q_T = A_T = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1}$, т.е. все подводимое к идеальному газу тепло тратится на совершение работы (рис. 1.7).

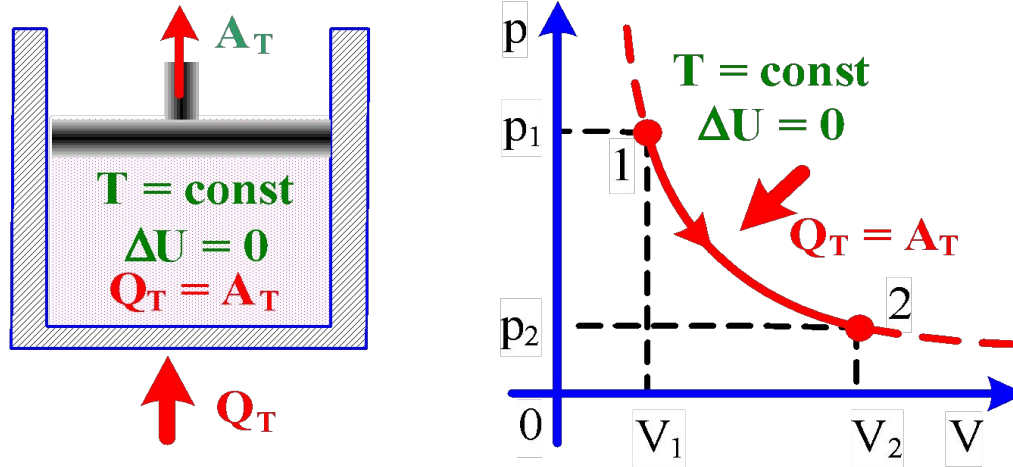


Рис. 1.7

Здесь следует отметить, что для произвольной системы внутренняя энергия при изотермическом процессе может изменяться.

4. Круговой или циклический процесс: в результате такого процесса любая система возвращается в исходное состояние (рис. 1.3) ($U_2 = U_1$, $\Delta U = 0$), поэтому равенство (6а) примет вид:

$$Q = A_p.$$

5. Адиабатический процесс – процесс в термодинамической системе, происходящий без теплообмена с окружающей средой ($Q=0$), а поэтому $A_Q = -\Delta U$, или для элементарных процессов

$$\delta A_Q = -dU.$$

Таким образом, при адиабатическом процессе система может совершить работу над внешними телами только за счёт убыли её внутренней энергии (рис.1.8).

Более подробно адиабатический процесс будем рассматривать в последующих лекциях.

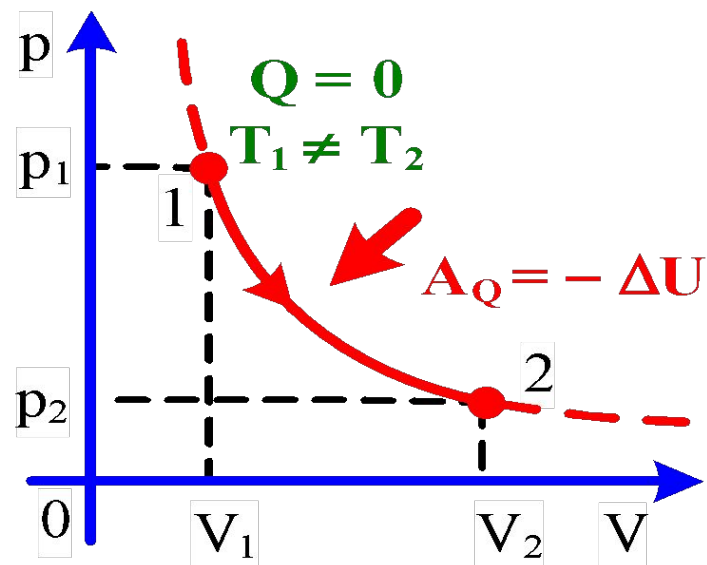
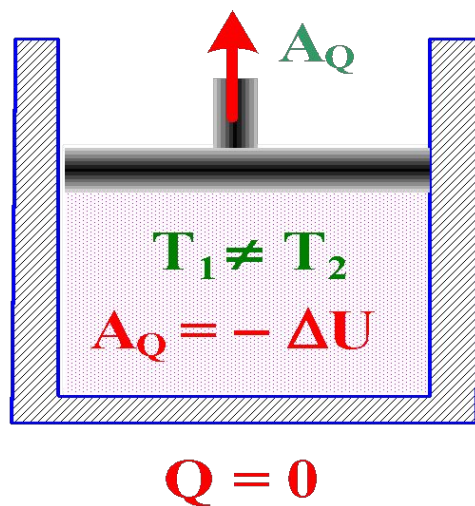


Рис. 1.8

ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ -2.

2.1 Теплоемкость системы. Классическая теория теплоемкости и ее ограниченность.

Теплоемкостью системы называется величина, равная количеству теплоты, которое надо сообщить этой системе, чтобы повысить её температуру на один градус.

$$C_o = \frac{\delta Q}{dT} \quad (1)$$

где dT - изменение температуры системы. Измеряется в джоулях на кельвин (Дж/К)

Удельная теплоемкость - теплоемкость единицы массы, то есть одного килограмма вещества, обозначается: C , единица измерения Дж/кг·К .

Молярная теплоемкость - теплоемкость одного моля вещества, обозначается: C_μ , единица измерения Дж/моль·К.

Между этими теплоемкостями существуют простые соотношения:

(2)

где m – масса системы, μ - молярная масса

Из I-го начала термодинамики в применении к различным изопроцессам следует, что величина теплоемкости идеального газа существенно зависит от условий теплообмена, то есть от вида процесса.

Изотермический процесс. $T = \text{const}$, $dT = 0$. Вся тепловая энергия, полученная системой (или отданная) идет на совершение работы: $\delta Q = \delta A$, изменение внутренней энергии не происходит: $dU = 0$. Сообщение системе даже очень большого количества теплоты не приводит к изменению ее температуры. Поэтому теплоемкость $C_T = \pm\infty$.

Изохорический процесс. Объем системы не изменяется, $dV = 0$, следовательно работа системой не совершается, $\delta A = 0$ полученное (или отданное) тепло идет на изменение внутренней энергии: $\delta Q = dU$. Удельная теплоемкость при постоянном объеме

$$C_V = \frac{\delta Q}{mdT} = \frac{dU}{mdT} = \frac{i/2 \cdot m/\mu \cdot RdT}{mdT} = \frac{i}{2} \cdot \frac{1}{\mu} R \quad (3)$$

а молярная с учетом (1)

$$C_{V\mu} = \frac{i}{2} \cdot R \quad (4)$$

Изобарический процесс. Давление постоянное. Согласно I началу термодинамики

$$\delta Q = dU + \delta A = \frac{i}{2} \frac{m}{\mu} RdT + PdV$$

тогда молярная теплоемкость

$$C_{P\mu} = \mu \frac{\delta Q}{mdT} = \mu \frac{dU + \delta A}{mdT} = \mu \frac{i/2 \cdot m/\mu \cdot RdT + PdV}{mdT}$$

С учетом соотношения: $PdV = m/\mu \cdot RdT$, полученного на основании уравнения Менделеева – Клапейрона, окончательно получаем:

$$C_{P\mu} = \frac{i}{2} \cdot R + R = \frac{i+2}{2} \cdot R \quad (5)$$

Адиабатический процесс. Это процесс, протекающий в изолированной системе, теплообмен с внешней средой отсутствует, $\delta Q = 0$, а изменение температуры dT отлично от нуля. Поэтому теплоемкость $C_Q = 0$.

Классическая теория теплоемкости основана на теореме о равномерном распределении энергии по степеням свободы молекул. Согласно классической теории внутренняя энергия идеального газа зависит только от числа степеней свободы молекул газа и температуры, поэтому молярные теплоемкости изохорического и изобарического процессов зависят только от числа степеней свободы молекул:

Из (4) и (5) следует:

$$C_{P\mu} = C_{V\mu} + R \quad (6)$$

Это соотношение называется уравнением Майера. Из соотношения (6) видно, что универсальная газовая постоянная R численно равна работе, которую совершает один моль идеального газа при нагревании его на один градус при постоянном давлении.

Отношение теплоемкостей

$$\gamma = \frac{C_{P\mu}}{C_{V\mu}} = \frac{i+2}{i} \quad (7)$$

называется **показателем адиабаты**, характерной для каждого газа величиной, зависящей только от числа степеней свободы молекул.

Из вышеизложенного следует, что молярная теплоемкость идеального газа независимо от его природы должна быть постоянна и кратна $R/2$. Кроме того, для разных газов, молекулы которых состоят из одинакового числа атомов, теплоемкости должны быть одинаковы.

Однако экспериментальные данные показывают, что есть отличия от классической теории теплоемкости. Особенно проявляются эти отличия при исследовании зависимости теплоемкости от температуры.

Характерный экспериментальный вид такой зависимости молярной теплоемкости двухатомного газа $C_{\nu\mu}$ от температуры представлен на рис. 1. Как видно, теплоемкость не зависит от температуры только в определенных интервалах температур (участки I, II, III). В широком интервале температур молярная теплоемкость изменяется, давая в различных диапазонах температур

экспериментальные значения $\frac{3}{2}R, \frac{5}{2}R, \frac{7}{2}R$, что свидетельствует о росте числа степеней свободы двухатомной молекулы с повышением температуры ($i = 3, 5, 7$).

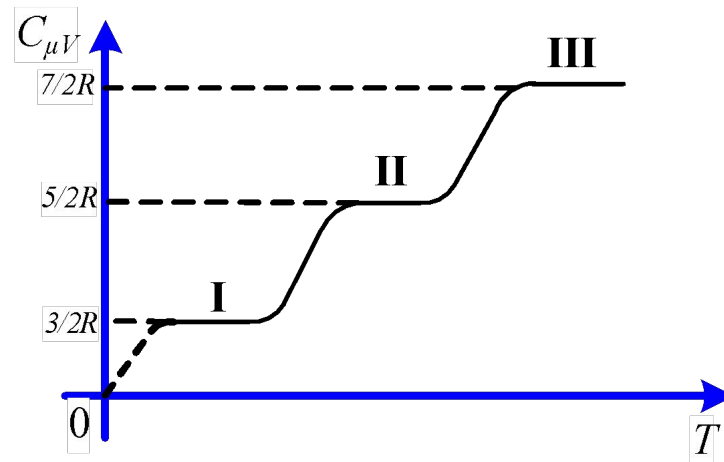


Рис. 1

При низких температурах для поведения молекул характерно поступательное движение (участок I), по мере роста температуры (нормальные условия) «размораживаются» вращательные степени свободы, появляется вращательное движение (участок II). При более высоких температурах начинают возбуждаться колебания атомов в молекулах относительно друг друга (участок III). При дальнейшем нагревании молекулы диссоциируют на ионы, число степеней свободы растет за счет увеличения числа частиц.

Объяснение может быть дано только на основе **квантовомеханического подхода**. Рассмотрим коротко только качественную сторону вопроса.

Согласно квантовой механике системы, состоящие из микроскопических (квантовых) частиц не могут иметь произвольных значений энергии. Энергия отдельных частиц (молекул) может принимать лишь строго определенный, дискретный набор значений и может меняться скачкообразно от одного возможного значения к другому. Эти значения энергии называются **энергетическими уровнями**.

Энергетические уровни разделены между собой интервалами запрещенных энергий. Для поступательного, вращательного и колебательного видов движения молекул соответствующие энергетические уровни (интервалы разрешенных энергий), разделенные интервалами запрещенных энергий, находятся в характерном для молекул многих газов соотношении:

$$\Delta E_{\text{пост}} \ll \Delta E_{\text{вращ}} \ll \Delta E_{\text{колеб}}$$

Энергетические уровни, соответствующие определенному виду движения, возбуждаются в среднем при температурах не ниже:

$$T_{\text{пост}} = \frac{\Delta E_{\text{пост}}}{k}; \quad T_{\text{вращ}} = \frac{\Delta E_{\text{вращ}}}{k}; \quad T_{\text{колеб}} = \frac{\Delta E_{\text{колеб}}}{k},$$

которые находятся в таком же соотношении, что и разрешенные энергетические интервалы:

$$T_{\text{пост}} \ll T_{\text{вращ}} \ll T_{\text{колеб}}$$

Теперь можно точнее объяснить ступенчатую зависимость теплоемкости двухатомного газа от температуры: при низких температурах газ ведет себя как одноатомный, при увеличении температуры одновременно с ростом интенсивности поступательного движения начинают возбуждаться вращательные уровни энергии (сравнительно плавный переход от участка I к участку II). Когда температура повысится до значений, при которых все вращательные уровни энергии будут возбуждены, теплоемкость снова становится постоянной и соответствует двухатомному газу с жесткими связями между атомами в молекуле. При дальнейшем росте температуры ситуация повторяется для колебательных уровней энергии.

2.2 Адиабатический процесс. Уравнение Пуассона.

Получим уравнение равновесного адиабатического процесса для идеального газа. На основании I начала термодинамики имеем:

$$\delta A = -dU \quad (8)$$

Учитывая $\delta A = PdV$, $dU = \frac{m}{\mu} \cdot \frac{i}{2} \cdot RdT$, получаем

$$PdV = -\frac{m}{\mu} \cdot \frac{i}{2} \cdot RdT \quad (9)$$

Далее продифференцируем уравнение Менделеева-Клапейрона ($PV = \frac{m}{\mu} \cdot RT$):

$$PdV + VdP = \frac{m}{\mu} R \cdot dT \quad (10)$$

исключаем из (9) и (10) выражение $\frac{m}{\mu} \cdot RdT$

Получаем: $PdV = -\frac{i}{2}(PdV + VdP)$
откуда

$$PdV \cdot \frac{i+2}{2} + VdP = 0 \quad (11)$$

Теперь вспомним, что $\frac{i+2}{i} = \frac{C_P}{C_V} = \gamma$ и разделяем переменные:

$$\gamma \cdot \frac{dV}{V} = -\frac{dP}{P} \quad (12)$$

После интегрирования обеих частей уравнения получим:

$$\ln V^\gamma = -\ln P + \ln C \quad \text{или} \quad \ln(PV^\gamma) = \ln C$$

(здесь C - константа интегрирования).

Итак, **уравнение Пуассона** для равновесного адиабатического процесса: имеет вид

$$PV^\gamma = const \quad (13)$$

Уравнению можно придать другой вид, используя уравнение Менделеева-Клапейрона.

Выразим из уравнения М.-К. давление $P = \frac{m}{\mu} \cdot \frac{RT}{V}$ и подставим в (13):

$$TV^{\gamma-1} = \frac{\mu}{mR} = const_1 \quad (14)$$

Поскольку показатель адиабаты всегда больше единицы, из последнего уравнения ясно видно, что газ охлаждается при расширении и нагревается при сжатии.

Аналогично выражая из уравнения М.-К. объем и подставляя его в (13) получим еще одно уравнение для адиабатического процесса:

$$T^\gamma P^{\gamma-1} = const_2 \quad (15)$$

График адиабатического процесса в координатах P - V имеет более крутой вид по сравнению с изотермой (рис.2).

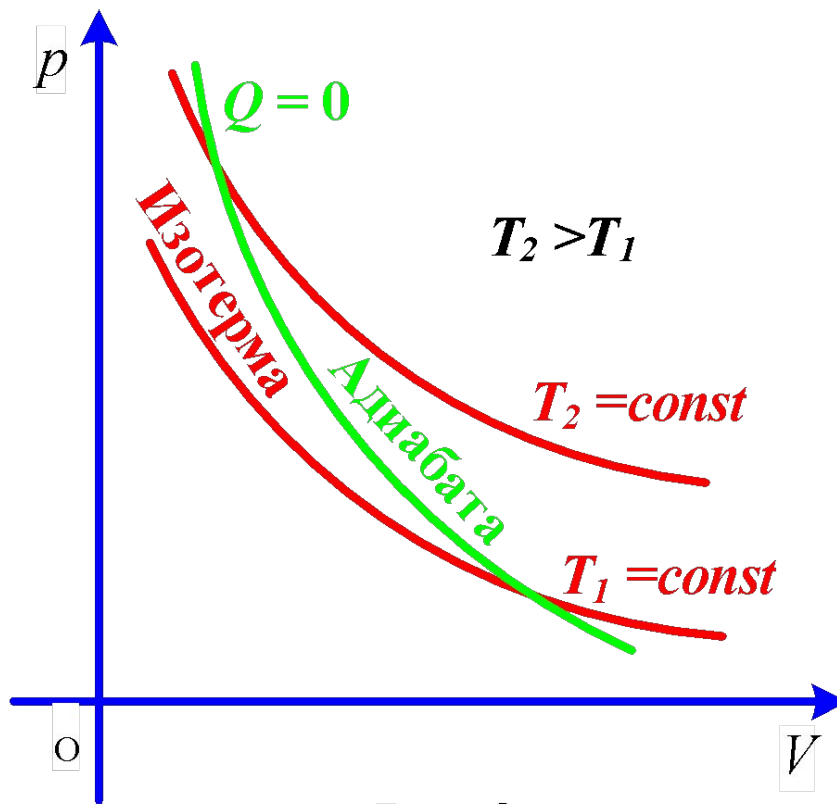


Рис. 2

2.3 Работа при адиабатическом процессе.

Вычислим работу, совершаемую идеальным газом при адиабатическом процессе.

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad PV^\gamma = P_1 V_1^\gamma \Rightarrow P = P_1 \left(\frac{V_1}{V} \right)^\gamma \quad (16)$$

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P_1 V_1^\gamma \cdot \frac{dV}{V^\gamma} = P_1 V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma} = P_1 V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} V^{-\gamma} \cdot dV = \frac{P_1 V_1^\gamma}{-\gamma + 1} \cdot V^{-\gamma+1} \Big|_{V_1}^{V_2} = \frac{P_1 V_1^\gamma}{-\gamma + 1} \left[\frac{1}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_1^{\gamma-1}} \right]$$

или

$$A = \frac{P_1 V_1^\gamma}{\gamma - 1} \left[\frac{1}{V_1^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_2^{\gamma-1}} \right] = \frac{P_1 V_1^\gamma}{(\gamma - 1) V_1^{\gamma-1}} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right] = \frac{P_1 V_1}{(\gamma - 1)} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right]$$

(17)

Или с помощью М-К:

$$A = \frac{m}{\mu} \frac{RT}{(\gamma - 1)} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right]$$