

Теплоемкость

Теплоемкость тела или системы – скалярная физическая величина, характеризующая процесс теплообмена и равная количеству тела, полученному системой при изменении его температуры на один кельвин.

$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

Теплоемкость можно отнести к одному молю или к единице массы вещества. Соответствующие теплоемкости называются молярной C_{μ} или удельной c . Единицами измерения теплоемкостей являются: Дж/К (полная теплоемкость), Дж/(моль·К) (молярная теплоемкость), Дж/(кг·К) (удельная теплоемкость). Зная теплоемкости, можно вычислить количество тепла, полученное системой:

$$Q = C\Delta T$$

$$Q = \nu C_{\mu} \Delta T$$

$$Q = cM\Delta T$$

Теплоемкость, как и количество тепла, зависит от вида теплового процесса. Различают теплоемкости при постоянном давлении и постоянном объеме, если в процессе нагревания вещества поддерживаются постоянными соответственно давление и объем. Если газ нагревается при постоянном объеме, то работа внешних сил равна нулю и сообщенная газу извне теплота идет на увеличение его внутренней энергии:

$$C_{\mu V} = \frac{dU}{\nu \cdot dT} = \frac{\nu \frac{i}{2} R dT}{\nu dT} = \frac{i}{2} R$$

Используя первое начало термодинамики, можно показать, что молярная теплоемкость газа при постоянном объеме $C_{\mu V}$ и молярная теплоемкость газа при постоянном давлении $C_{\mu P}$ связаны соотношением $C_{\mu P} = C_{\mu V} + R$. Это соотношение называется уравнением Майера.

При рассмотрении тепловых процессов важно знать характерное для каждого газа отношение $C_{\mu p}$ к $C_{\mu V}$, которое называется показателем адиабаты или коэффициентом Пуассона:

$$\gamma = \frac{C_{\mu p}}{C_{\mu V}} = \frac{i + 2}{i}.$$

Из последних формул следует, что молярные теплоемкости не зависят от температуры в тех областях, где $\gamma = \text{const}$.

Адиабатический процесс

Адиабатическим называется процесс, при котором отсутствует теплообмен ($\delta Q = 0$) между физической системой и окружающей средой. Близкими к адиабатическим являются все быстропротекающие процессы. Из первого начала термодинамики для адиабатического процесса следует, что $\delta A = -dU$, т.е. работа совершается за счет убыли внутренней энергии системы. Используя первое начало термодинамики, можно получить уравнения адиабатического процесса:

$$\delta Q = dU + pdV = \frac{M}{\mu} C_{\mu V} dT + \frac{M}{\mu} RT \frac{dV}{V} = \frac{M}{\mu} C_{\mu V} T \left(\frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} \right) = 0$$

$$pV^\gamma = \text{const};$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{const};$$

$$T^\gamma p^{1-\gamma} = \text{const}.$$

Вычислим работу, совершаемую газом в адиабатическом процессе. Если газ расширяется от объема V_1 до V_2 , то его температура падает от T_1 до T_2 и работа расширения идеального газа

$$A_{12} = -\nu \cdot C_{\mu V} \int_{T_1}^{T_2} dT = \nu \cdot C_{\mu V} (T_1 - T_2).$$

Политропный (политропический) процесс – термодинамический процесс, во время которого удельная теплоёмкость газа остаётся неизменной.

В соответствии с сущностью понятия теплоёмкости предельными частными явлениями политропного процесса являются изотермический процесс и адиабатный процесс.

В случае идеального газа, изобарный процесс и изохорный процесс также являются политропными (удельные теплоёмкости идеального газа при постоянном объёме и постоянном давлении не меняются при изменении термодинамических параметров).

$$pV^n = const$$

n – показатель политропы.

Обратимые и необратимые процессы

Коэффициент полезного действия теплового двигателя

К обратимым процессам относятся процессы, после проведения которых в прямом и обратном направлениях в окружающей систему тела не остается никаких изменений. Для обратимых процессов характерно следующее: если в ходе прямого процесса система получила количество тепла Q и совершила работу A , то в ходе обратного процесса система отдает количество тепла $Q' = -Q$ и над ней совершается работа $A' = -A$. К обратимым процессам относятся все равновесные процессы. В случае необратимого процесса, после возвращения системы в исходное состояние, в окружающей систему тела остаются изменения (изменяются положения тел и их температуры). Все реальные процессы в большей или меньшей степени необратимы.

В процессе преобразования тепла в работу используется тепловой двигатель, работающий по какому-либо круговому процессу (циклу). Коэффициент полезного действия такого двигателя (термический КПД) определяет долю тепла, превращаемую в работу:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q'_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q'_2}{Q_1},$$

где A – работа, совершенная двигателем за цикл, Q_1 – количество тепла, полученного двигателем, Q'_2 – количество тепла, отданного двигателем в окружающую среду.

Работу теплового двигателя можно представить на диаграмме состояний в виде некоторого теплового кругового процесса (рис. 1). Общая работа A определяется площадью цикла $1a2b1$. Если за цикл совершается $A > 0$, то цикл называется прямым, и если $A < 0$, – обратным.

Прямой цикл используется в тепловом двигателе, совершающем работу за счет получения извне теплоты. Обратный цикл используется в холодильных машинах, в которых за счет работы внешних сил теплота переносится к телу с более высокой температурой (рис. 2).

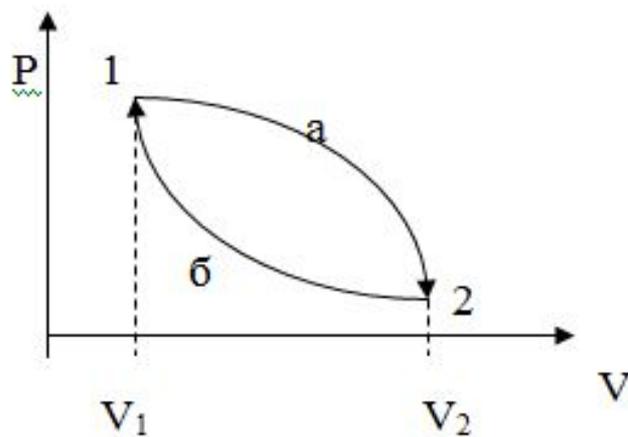


Рис. 1

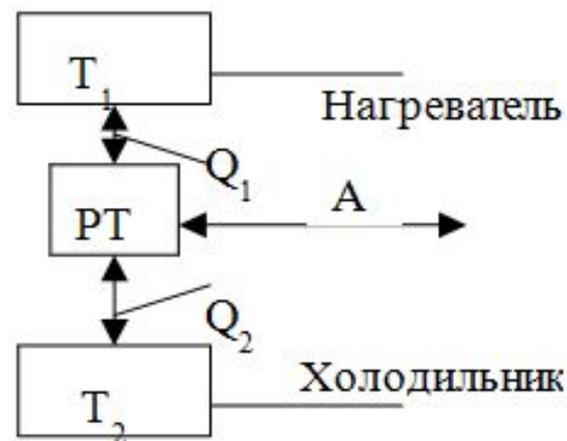


Рис. 2

Цикл Карно и теорема Карно

В 1824 г. С. Карно предложил и исследовал идеальный тепловой цикл, названный впоследствии циклом Карно. Этот цикл состоит из двух изотерм и двух адиабат (рис. 3).

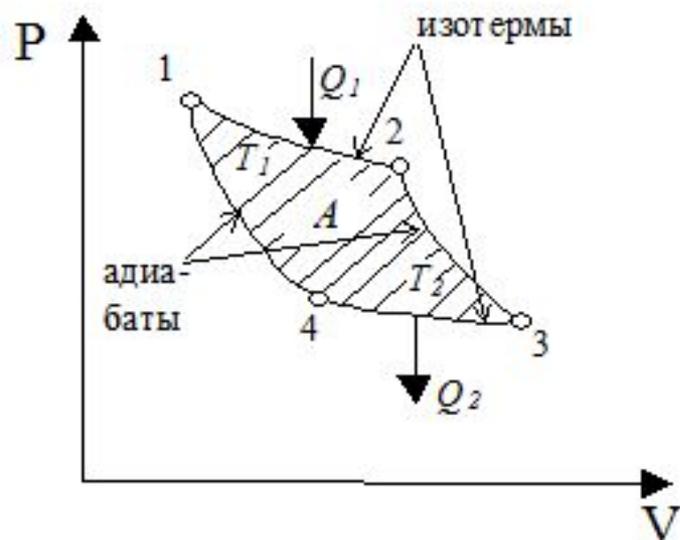


Рис. 3

1→2, 3→4, – изотермические
расширение и сжатие,

2→3, 4→1 – адиабатические
расширение и сжатие.

В процессе 1→2 $U = \text{const}$,
поэтому

$$Q_1 = A_{12} = \nu \cdot R \cdot T_1 \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} .$$

В процессе 3→4 $U = \text{const}$,
поэтому

$$Q'_2 = -Q_2 = -A_{34} = \nu R T_2 \ln \frac{V_3}{V_4} .$$

Карно также сформулировал две теоремы, определяющие максимальное значение КПД теплового двигателя.

«Коэффициент полезного действия тепловой машины, работающей по циклу Карно, зависит только от температур T_1 и T_2 нагревателя и холодильника, но не зависит от устройства машины, а также от вида используемого рабочего вещества».

«Коэффициент полезного действия всякой тепловой машины не может превосходить коэффициента полезного действия идеальной машины, работающей по циклу Карно с теми же самыми температурами нагревателя и холодильника».

Используя уравнения для адиабатического процесса можно показать, что $\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$. Тогда

$$\eta_K = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{\nu \cdot R \cdot T_1 \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} - \nu \cdot R \cdot T_2 \cdot \ln \frac{V_3}{V_4}}{\nu \cdot R \cdot T_1 \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Энтропия системы – функция ее состояния, определенная с точностью до произвольной постоянной. Приращение энтропии равно приведенному количеству тепла, которое нужно сообщить системе, чтобы перевести ее из начального состояния в конечное по любому обратимому процессу.

$$S_2 - S_1 = \Delta S_{12} = \left(\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{обр}}, \quad dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{обр}}.$$

Важной особенностью энтропии является ее возрастание в изолированных системах (закон возрастания энтропии): «Энтропия теплоизолированной (адиабатической) системы не может убывать; она возрастает, если в системе идет необратимый процесс, и остается постоянной при обратимом процессе в системе».

Необратимые процессы в системе приводят к установлению равновесного состояния. В этом состоянии энтропия изолированной системы достигает максимума и в дальнейшем никакие макроскопические процессы в системе невозможны.

Изменение энтропии при наличии теплообмена с окружающей средой, может быть каким угодно: как больше нуля, так и меньше нуля.

Получим выражение для приращения энтропии идеального газа при переходе из состояния с параметрами T_1, V_1 в состояние с параметрами T_2, V_2 :

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{dU + PdV}{T} = \frac{M}{\mu} \frac{R}{\gamma - 1} \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{M}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Из выражения для приращения энтропии газа следует, что энтропия является функцией двух параметров – температуры и объема $S=S(T, V)$.

Введение энтропии позволяет объединить первое и второе начала термодинамики в виде термодинамического неравенства

$$TdS \geq dU + \delta A ,$$

где знак равенства относится к обратимым процессам, знак неравенства – к необратимым. Энтропия, как и внутренняя энергия, связана с микроскопическим строением системы и статистическим характером теплового движения частиц системы.

Статистический вес (термодинамическая вероятность) макросостояния и его связь с энтропией

Количество различных микросостояний, реализующих данное макросостояние системы, называется статистическим весом или термодинамической вероятностью макросостояния.

Все микросостояния системы равновероятны, а вероятность (математическая) макросостояния определяется ее статистическим весом. Анализ значений статистических весов различных макросостояний показывает, что в равновесном состоянии статистический вес максимален. Это означает, что все макроскопические процессы обладают односторонней направленностью. Переход между двумя макроскопическими состояниями возможен только в том случае, если конечное состояние является более вероятным, чем начальное. В этом заключается механизм необратимости тепловых процессов, которая проявляется в стремлении всех макроскопических тел перейти в равновесное состояние. С другой стороны, статистика не исключает самопроизвольных переходов в неравновесные состояния, просто эти переходы маловероятны (статистические флуктуации).

Фазовое пространство. Микро– и макросостояния системы

Статистический анализ поведения системы свидетельствует о том, что вероятность состояния и энтропия ведут себя схожим образом, а именно: при переходе системы к равновесному состоянию и энтропия, и вероятность возрастают. Для установления точного соотношения между ними необходимо ввести статистическое описание системы с микроскопической и макроскопической точек зрения. Это возможно путем введения фазового пространства, в котором движутся частицы системы. Фазовое пространство – шестимерное пространство, по осям которого откладываются значения координат и проекций импульсов частиц (x, y, z, p_x, p_y, p_z). Учитывая, что динамические переменные изменяются непрерывно, вести описание состояний с указанием точных значений координат и импульсов для каждой частицы невозможно. Поэтому все фазовое пространство разбивается на фазовые ячейки объемом $\Delta V = \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z \cdot \Delta p_x \cdot \Delta p_y \cdot \Delta p_z$. Теперь состояние каждой частицы может быть определено указанием того, в какой фазовой ячейке она находится. Состояние системы, заданное указанием того, какие частицы находятся в каждой фазовой ячейке, называется микросостоянием системы.

С макроскопической точки зрения состояние системы зависит от того, сколько частиц имеют то или иное значение энергии или сколько частиц находится вблизи данной точки системы, но не какие именно это частицы. Поэтому состояние системы, заданное указанием того, сколько частиц находится в каждой фазовой ячейке, называется макросостоянием системы.

При подобном описании состояния системы перемещения частиц в пределах фазовой ячейки не изменяют ни микро– ни макросостояние. Переходы частиц из одной ячейки в другую при неизменном их числе в каждой фазовой ячейке изменяют микросостояние, но оставляют прежнее макросостояние. Таким образом, одно и то же макроскопическое состояние может быть реализовано при самых различных микросостояниях. Это приводит к тому, что вероятность возникновения того или иного макросостояния системы зависит от числа микросостояний, реализующих данное макросостояние.

Получим выражение для статистического веса макросостояния. Пусть в системе имеется N частиц, а все фазовое пространство (область возможных значений координат и импульсов) разбито на m ячеек. Рассчитаем статистический вес состояния, при котором: в 1^{ой} ячейке находится N_1 частиц; во 2^{ой} ячейке – N_2 частиц и т.д.; в m ^{ой} ячейке – N_m частиц. Для этого достаточно рассчитать число возможных перестановок частиц между ячейкам (они не изменяют числа частиц в ячейках). Это можно сделать, если из общего числа перестановок N частиц $N!$ исключить перестановки в пределах каждой ячейки $N_i!$ (они ничего не изменяют).

$$\Omega(N_1 N_2 \dots N_i \dots N_m) = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_i! \dots N_m!}.$$

Если в системе искусственно создать неравновесное состояние, то в подавляющем большинстве случаев система самопроизвольно будет переходить в состояние с большей вероятностью. С другой стороны, согласно термодинамике, все самопроизвольные процессы в замкнутой системе сопровождаются возрастанием энтропии. Поэтому следует ожидать, что между энтропией системы S в каждом состоянии и вероятностью Ω того же состояния должна существовать однозначная связь. Эта связь была установлена Больцманом (формула Больцмана):

$$S = k \ln \Omega$$

где k – постоянная Больцмана.

Последнее соотношение можно рассматривать как определение энтропии. При таком понимании энтропии закон ее возрастания утрачивает свою абсолютность и становится статистическим законом. Энтропия замкнутой системы может не только возрастать, но и убывать. Это можно трактовать следующим образом: если система находится в неравновесном состоянии, то переход ее в более вероятное состояние будет происходить в подавляющем большинстве случаев, переходы же в менее вероятные состояния (с меньшей энтропией) настолько маловероятные, что практически не имеют никакого значения. Тогда закон возрастания энтропии оправдывается на практике с абсолютной достоверностью.