



Раздел 3: Статистическая физика и термодинамика

Тема 10. Молекулярно-кинетическая теория газов

Тема 11. Феноменологическая термодинамика

Тема 12. Элементы физической кинетики

Тема 11. Феноменологическая термодинамика



1. Термодинамическая система (ТДС).
2. Энергия термодинамической системы, работа и теплота. Теплоемкость.
3. Первое начало термодинамики.
4. Основные термодинамические процессы(ТДП) идеального газа.
5. Тепловые и холодильные машины. Цикл Карно.
6. Энтропия. Второе начало термодинамики.

1 учебный вопрос: Термодинамическая система (ТДС).



Объектом исследования термодинамики является *термодинамическая система* (ТДС) — совокупность макроскопических тел, обменивающихся энергией как между собой, так и с внешними телами.

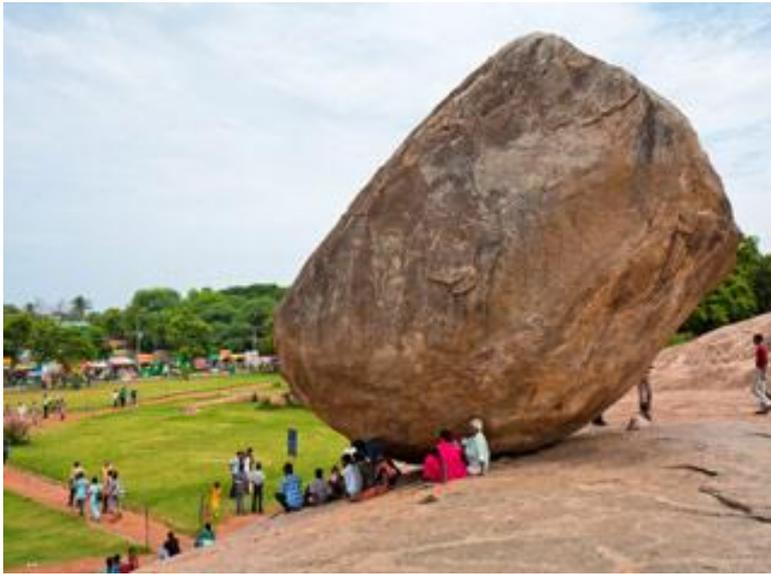
Пример – газ в цилиндре под поршнем.

Параметры состояния ТДС:

1. Давление p ;
 2. Температура T ;
 3. удельный объем (плотность)
 4. количество вещества
- } 3. Объем V .

Параметры состояния ТДС не всегда имеют определенные значения (например, при нагреве в разных частях системы температура разная). Состояние, в котором хотя бы один из параметров не имеет определенного значения, называется *неравновесным*.

ТДС, в которых параметры состояния имеют определенные значения, одинаковые по всей системе и не меняющиеся со временем, называются *равновесными*.



GRAVINGLUE.COM

Copy Paste

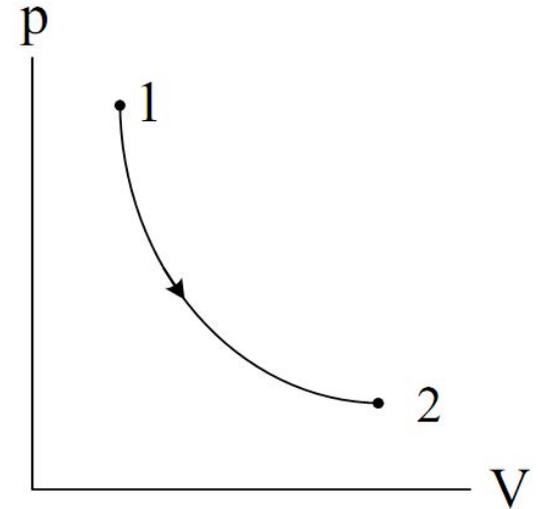
Термодинамические системы, которые не обмениваются с внешней средой ни энергией, ни веществом, называются *изолированными* (замкнутыми).



Если систему, находящуюся в неравновесном состоянии, изолировать, т. е. предоставить самой себе, то она перейдет в *равновесное состояние* (когда все параметры состояния имеют определенные значения не изменяющиеся с течением времени). Такой переход называется процессом *релаксации*.

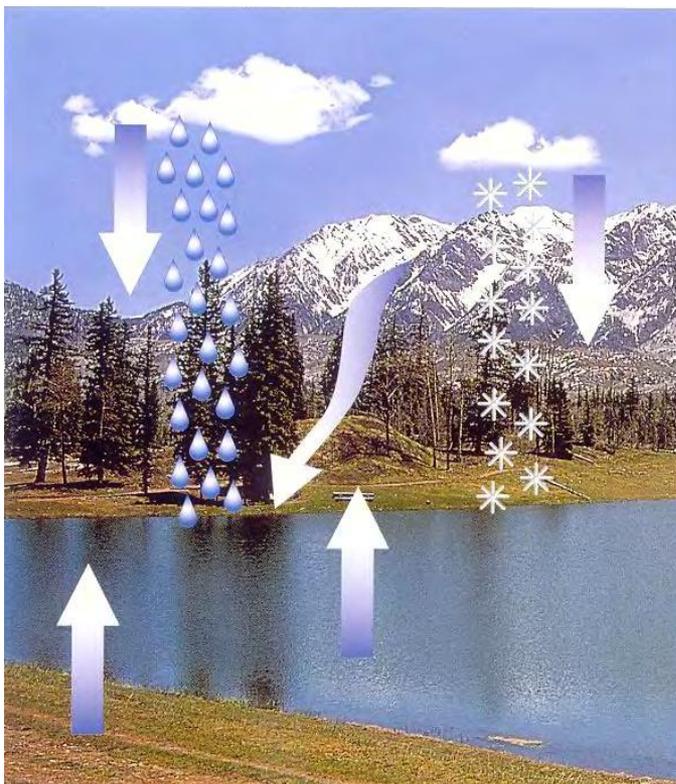
Термодинамический процесс (ТДП) – переход ТДС из одного состояния в другое.

ТДП изображается графически на диаграммах. Диаграмма – график на осях которого откладываются параметры состояния. ТДП соответствует линия из точек, изображающих ТДС в различные моменты времени.

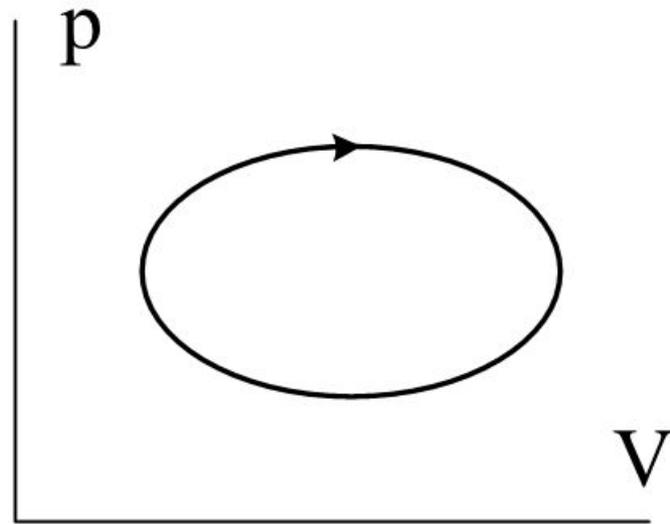


Бесконечно медленный процесс состоит из последовательности равновесных состояний, так как параметры состояния успевают выровняться по всей системе. Такой процесс называется *равновесным* (*квазистатическим*).

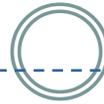
Равновесные процессы обратимы.



Круговой процесс
или цикл



2 учебный вопрос: Энергия термодинамической системы, работа и теплота.



Энергия – это количественная мера движения материи.

$$\mathcal{E} = \underbrace{E_{\text{кин}} + E_{\text{пот}}}_{\text{внешняя}} + \underbrace{U_{\text{кин}} + U_{\text{пот}}}_{\text{внутренняя}}$$

Внутренняя энергия системы U равна сумме всех видов энергий движения и взаимодействия частиц, составляющих данную систему.

U газа включает:

- кинетическую энергию поступательного и вращательного движения молекул;
- кинетическую энергию колебательного движения атомов в молекуле;
- потенциальную энергию взаимодействия молекул и атомов внутри молекулы;
- энергию электронных оболочек атомов;
- энергию движения и взаимодействия нуклонов в ядрах атомов.

Для идеального газа нет сил межмолекулярного взаимодействия

$$U = U_{\text{кин}} = U(T)$$

***Внутренняя энергия
идеального газа:***

$$U = \frac{M}{\mu} \frac{i}{2} RT \quad (\text{МКТ17})$$

Внутренняя энергия — однозначная функция состояния системы, ее значение не зависит от того, каким образом система пришла в данное состояние, т. е. не зависит от вида процесса перехода.

Обмен энергией между термодинамической системой и окружающими ее телами может протекать в двух формах: макроскопической — в форме *работы* и микроскопической — в форме *теплообмена*.

Работа – это способ передачи энергии, связанный с изменением внешних параметров системы (чаще V).

Теплота – это способ передачи энергии, связанный с изменением внутренних параметров системы ($\varepsilon_{\text{пост}}$, $\langle v \rangle$).

Измеряются в джоулях.

Работа A

Элементарная работа

$$dA = pSdh = pdV$$

(1)

Работа при конечном изменении V

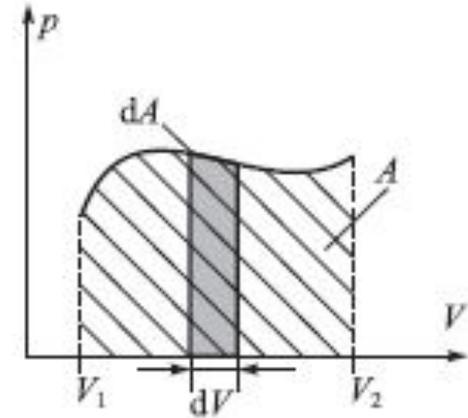
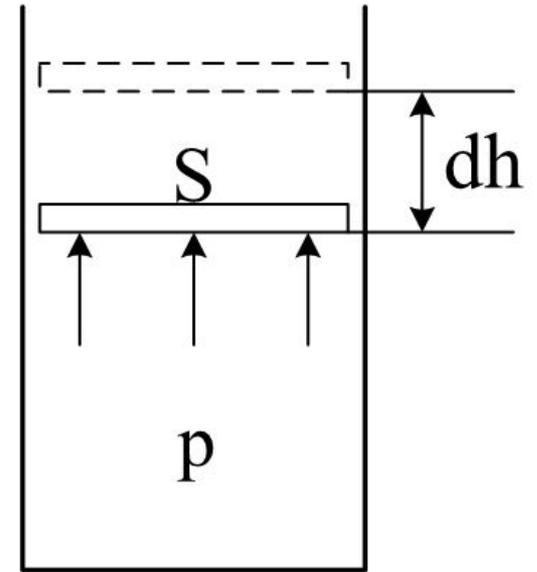
$$A = \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV$$

(2)

Геометрический смысл – работу можно представить как площадь криволинейной трапеции в координатах (p, V)

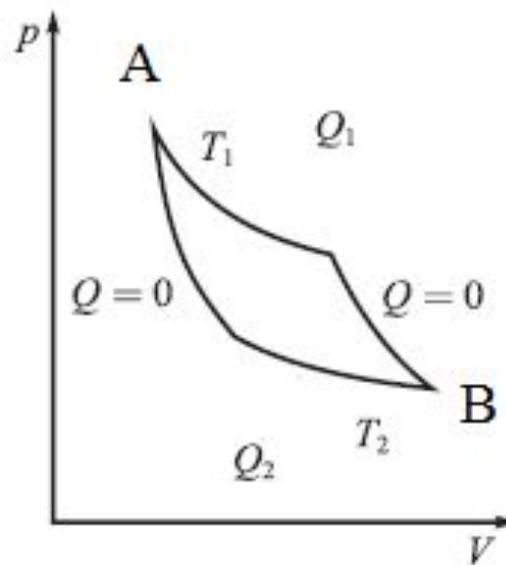
при $p = const$

$$A = p(V_2 - V_1)$$



Теплота Q (количество теплоты) – процесс передачи энергии от одних тел к другим за счет обмена энергией между хаотически движущимися частицами тел.

В отличие от энергии работа и теплота являются функциями состояния.



Теплоемкость

Передача тепловой энергии (теплоты) сопровождается изменением температуры тела.

Теплоемкость C – скалярная физическая величина, характеризующая связь между количеством сообщенного системе тепла и изменением ее температуры.

*Различают **полную**, **удельную** и **молярную** теплоемкости.*

Полная теплоемкость (теплоемкость тела) $c_{\text{пол}}$
численно равна количеству тепла, которое
необходимо сообщить системе, чтобы повысить ее
температуру на один градус:

$$c_{\text{пол}} = \frac{\text{Дж}}{\text{К}} \left[\text{---} \right] \quad (3)$$

Удельная теплоемкость (c) - теплоемкость единицы
массы:

$$c = \frac{1}{M} \cdot \frac{dQ}{dT} \left[\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \right] \quad (4)$$

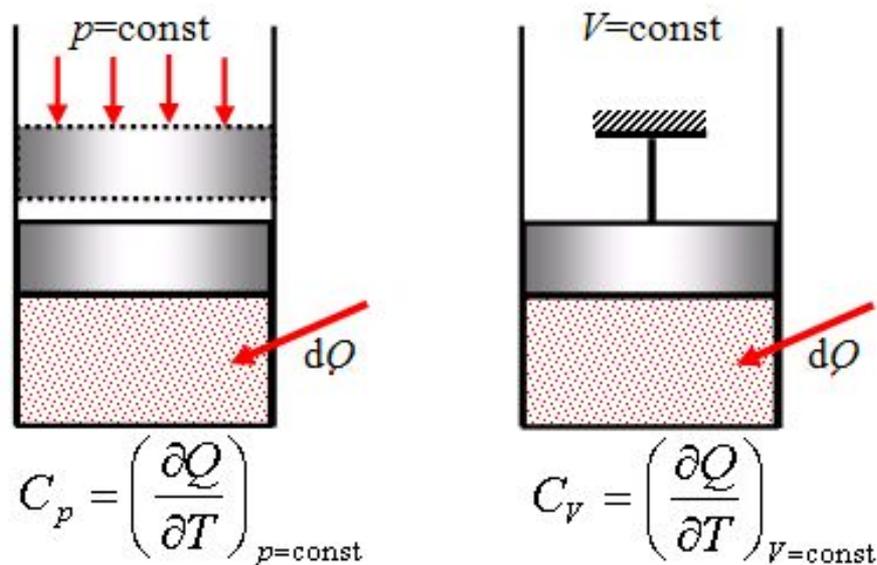
Молярная теплоемкость C - теплоемкость одного моля вещества:

$$C_{\mu} = C = \frac{\text{Дж } dQ}{M/\mu \text{ дТ}} \left[\frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}} \right] \quad (5)$$

(4) и (5) \rightarrow

$$c = \frac{C}{\mu} \quad (6)$$

*Теплоемкость зависит от характера процесса.
Различают теплоемкости при постоянном давлении C_p и постоянном объеме C_V .*



$$C_p - C_V = R - \text{уравнение Майера} \quad (7)$$

$$Q_{\text{пол}} = \int_{T_1}^{T_2} c_{\text{пол}} dT = T_1 (\quad - \quad) \quad (8)$$

$$Q_{1-2} = \int_{T_1}^{T_2} M c dT = M \cdot c \cdot (T_2 - T_1) \quad (9)$$

$$Q_{1-2} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{M}{\mu} C_{\mu} dT = \frac{M}{\mu} C_{\mu} (T_2 - T_1) \quad (10)$$

3 учебный вопрос: Первое начало термодинамики



В основе термодинамики лежат два закона – два начала термодинамики.

Первое начало представляет собой формулировку закона сохранения и превращения энергии применительно к тепловым процессам.

Второе начало уточняет первое и показывает направление протекания всех процессов – стремление любой системы к минимуму потенциальной энергии.

Первое начало термодинамики

$$Q = \Delta U + A \Leftrightarrow dQ = \Delta U + dA \quad (11)$$

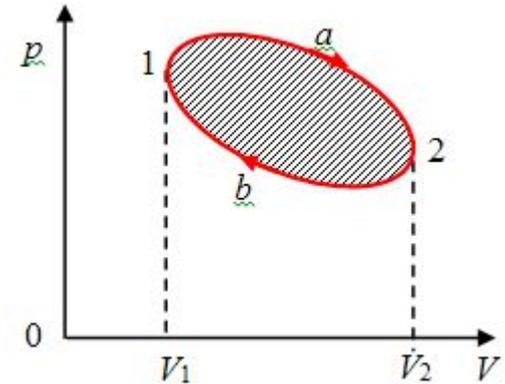
Количество теплоты, сообщенное системе, идет на приращение ее внутренней энергии и на совершение работы над внешними телами.

Если система работает по замкнутому термодинамическому процессу (циклу), то

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

Следствие 1-го начала ТД:

В тепловых двигателях невозможно совершить работу, превышающую получаемую энергию, т.е. вечный двигатель 1-го рода невозможен.



Вычисление теплоемкостей C_p, C_v

1. Изохорный процесс ($V = const$)

$$U = \frac{M}{\mu} \frac{i}{2} RT \Rightarrow$$

(МКТ17)

(10) \Rightarrow

$$dU = \frac{M}{\mu} \frac{i}{2} R dT$$

$$dQ = \frac{M}{\mu} C_v dT$$

$$dQ = dU$$

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

(12)

$$dU = \frac{M}{\mu} C_v dT$$

$$U = \nu C_v T$$

(13), (13a)

2. Изобарный процесс ($p = \text{const}$)

$$dQ = dU + pdV$$

$$(10) \quad dQ = \frac{M}{\mu} C_p dT \quad (13) \quad dU = \frac{M}{\mu} C_V dT \quad (M-K) \quad pdV = \frac{M}{\mu} R dT$$

$$\frac{M}{\mu} C_p dT = \frac{M}{\mu} C_V dT + \frac{M}{\mu} R dT \Rightarrow C_p - C_V = R$$

$$C_p = C_V + R = \frac{i}{2} R + R = \frac{i+2}{2} R \quad (14)$$

Майер

Пусть $\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{C_V + R}{C_V} = 1 + \frac{R}{C_V} \Rightarrow$

$$C_V = \frac{R}{\gamma - 1} \quad (15)$$

$$U = \frac{\nu RT}{\gamma - 1} = \frac{PV}{\gamma - 1} \quad (16), (16a)$$

$$(12), (14) \rightarrow \gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{i}{i + 2} \quad (17)$$

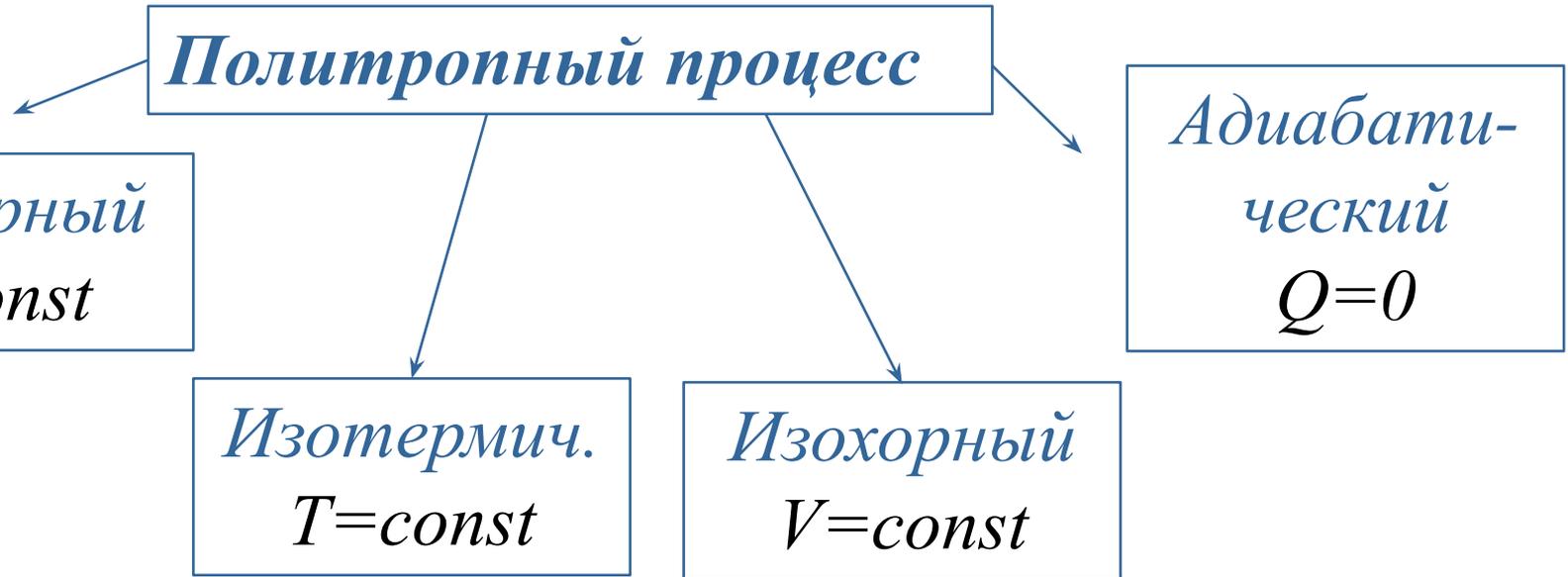
| Число атомов в молекуле | Характер связи между атомами | Число степеней свободы | | | i | C_V | C_P | γ |
|-------------------------|------------------------------|------------------------|---------|----------|-----|----------------|----------------|----------|
| | | поступат. | вращат. | колебат. | | | | |
| 1 | - | 3 | - | - | 3 | $\frac{3R}{2}$ | $\frac{5R}{2}$ | 1,67 |
| 2 | Жесткая | 3 | 2 | - | 5 | $\frac{5R}{2}$ | $\frac{7R}{2}$ | 1,40 |
| 2 | Упругая | 3 | 2 | 1 | 7 | $\frac{7R}{2}$ | $\frac{9R}{2}$ | 1,29 |
| >2 | Жесткая | 3 | 3 | - | 6 | $\frac{6R}{2}$ | $\frac{8R}{2}$ | 1,33 |

В действительности теплоемкость имеет сложную зависимость от температуры и числа степеней свободы. Согласие между теорией и экспериментом можно признать удовлетворительным только для одно- и двухатомных молекул в оценочных задачах.

ПРИМЕНЕНИЕ 1 ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКИ К ИЗОПРОЦЕССАМ.

| Процесс | Постоянные | График | Изменение внутренней энергии | Запись 1-го закона термодинамики | Физический смысл |
|-----------------------------------|---|---------------|---|---|---|
| Изотермическое расширение | $m=\text{const}$ $M=\text{const}$ $T=\text{const}$ $pV=\text{const}$ | | $U=\text{const}$ $\Delta U=0$ | $Q=A'$ | Изотермический процесс не может происходить без теплопередачи. Все количество теплоты, переданное системе, расходуется на совершение этой системой механической работы. |
| Изотермическое сжатие | $m=\text{const}$ $M=\text{const}$ $T=\text{const}$ $pV=\text{const}$ | | $U=\text{const}$ $\Delta U=0$ | $A=-Q$ | Изотермический процесс не может происходить без теплопередачи. Вся работа внешних сил выделяется в виде тепла. |
| Изохорное нагревание | $m=\text{const}$ $M=\text{const}$ $V=\text{const}$ | | $p\uparrow$ $T\uparrow$ $U\uparrow$ $\Delta U>0$ | $A=0$ $Q=\Delta U$ | Все количество теплоты, переданное системе, расходуется на увеличение ее внутренней энергии. |
| Изохорное охлаждение | $m=\text{const}$ $M=\text{const}$ $V=\text{const}$ | | $p\downarrow$ $T\downarrow$ $U\downarrow$ $\Delta U<0$ | $A=0$ $Q=\Delta U<0$ | Система уменьшает свою внутреннюю энергию, отдавая тепло окружающим телам. |
| Изобарное расширение (нагревание) | $m=\text{const}$ $M=\text{const}$ $p=\text{const}$ | | $V\uparrow$ $T\uparrow$ $U\uparrow$ $\Delta U>0$ | $Q=\Delta U+A'$ $\Delta U=Q-A'>0$ | Количество теплоты, переданное системе, превышает совершенную ею механическую работу. Часть тепла расходуется на совершение работы, а часть – на увеличение внутр. энергии. |
| Изобарное сжатие (охлаждение) | $m=\text{const}$ $M=\text{const}$ $p=\text{const}$ | | $V\downarrow$ $T\downarrow$ $U\downarrow$ $\Delta U<0$ | $\Delta U=Q+A<0$ $Q<0$ | Количество теплоты, отдаваемое системой, превышает работу внешних сил. Часть тепла система отдает за счет уменьшения внутр. энергии. |
| Адиабатное расширение | $m=\text{const}$ $M=\text{const}$ $=\text{const}$ | | $\Delta U<0$ $U\downarrow$ $T\downarrow$ | $Q=0$ $A'>0$ $\Delta U=-A'<0$ $A'=-\Delta U$ | Система совершает механическую работу только за счет уменьшения своей внутренней энергии. |
| Адиабатное сжатие | $m=\text{const}$ $M=\text{const}$ $=\text{const}$ | | $\Delta U>0$ $U\uparrow$ $T\uparrow$ | $Q=0$ $A>0$ $\Delta U=A$ | Внутренняя энергия системы увеличивается за счет работы внешних сил. |

4 учебный вопрос: Основные термодинамические процессы (ТДП) идеального газа.



Политропным называется равновесный обратимый процесс, удовлетворяющий условиям:

- 1. рабочее тело – идеальный газ;*
- 2. z – я часть подводимой теплоты расходуется на изменение внутренней энергии ($dU=zdQ$), оставшаяся часть теплоты расходуется на совершение работы ($dA=(1-z)dQ$);*
- 3. теплоемкость политропного процесса $C=const$.*

$$z = \frac{dU}{dQ} = \frac{\frac{M}{\mu} \frac{i}{2} R dT}{\frac{M}{\mu} \frac{i+2}{2} R dT} = \frac{i}{i+2} \quad (18) \quad \text{при } i = 5 \quad z = 0,71$$

для двухатомного газа 71% подводимого тепла идет на нагрев газа и 29% – на работу расширения

1 начало ТД + ур-е М-К =>

$$pV^n = \text{const} \quad (19)$$

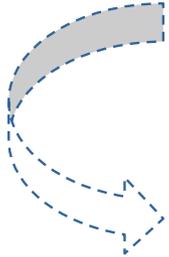
$$TV^{n-1} = \text{const} \quad (20)$$

*уравнения
политропы*

где

$$n = \frac{C - C_p}{C - C_V} \quad (21)$$

*показатель
политропы*


$$C = C_V \frac{n - \gamma}{n - 1} \quad (22)$$

Теплота в политропном процессе

$$(10) \quad dQ \stackrel{(22)}{=} \frac{M}{\mu} C dT = \frac{M}{\mu} C_V \frac{n - \gamma}{n - 1} dT \quad (23)$$

Работа в политропном процессе

$$(19) \quad pV^n = p_1 V_1^n \Rightarrow p = \frac{p_1 V_1^n}{V^n}$$

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p_1 V_1^n \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^n} = p_1 V_1^n \frac{V^{1-n}}{1-n} \Big|_{V_1}^{V_2} = p_1 V_1^n \frac{V_1^{1-n} - V_2^{1-n}}{n-1} = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{n-1} \quad (24a)$$

$$A = \frac{M}{\mu} \frac{R(T_1 - T_2)}{n-1}$$

(M-K)

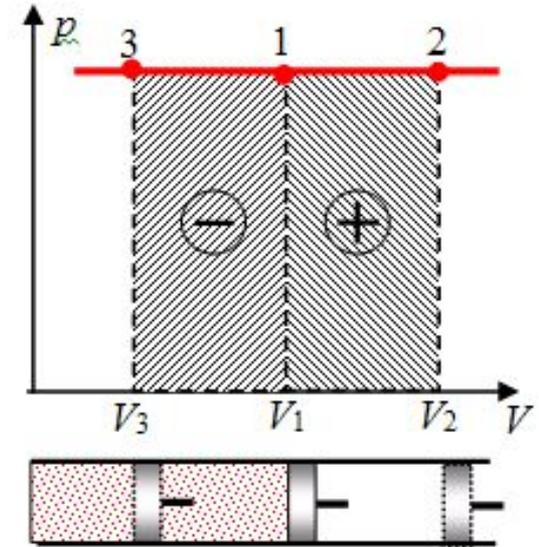
(24б)

Частные случаи политропного процесса

a) $n = 0 \Rightarrow p V^n = p V^0 = p = \text{const}$ – *изобарный процесс*

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_2 - V_1) \quad (25a)$$

$$C = C_V \frac{n - \gamma}{n - 1} = C_V \frac{0 - C_p / C_V}{0 - 1} = C_p$$



Частные случаи политропного процесса

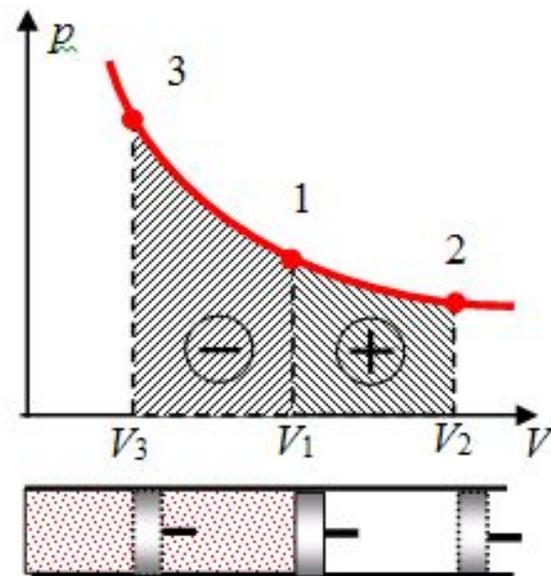
б) $n = 1 \Rightarrow p V^n = p V^1 = \frac{M}{\mu} RT = \text{const}$ — *изотермич. процесс*

Это бесконечно медленный процесс

$$dQ = dU + dA \quad dU = \frac{M}{\mu} \frac{i}{2} R dT = 0 \Rightarrow \quad dQ = dA$$

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \frac{M}{\mu} RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \frac{M}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (256)$$

$$C = C_V \frac{n - \gamma}{n - 1} = C_V \frac{1 - C_p / C_V}{1 - 1} = \infty$$



Частные случаи политропного процесса

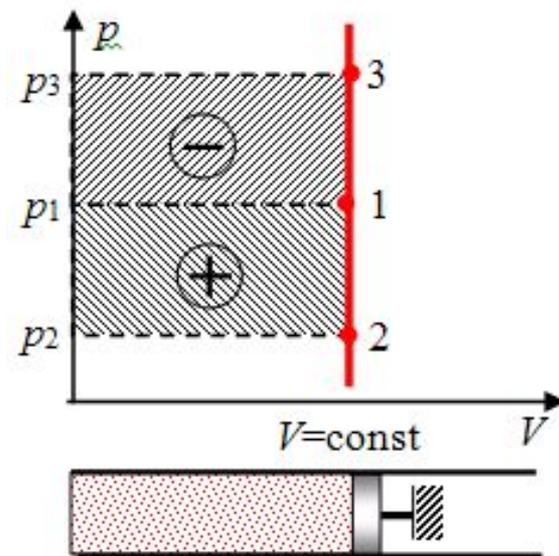
в) $n = \infty \Rightarrow p V^n = p^{1/n} V = \text{const} \Rightarrow V = \text{const}$
– *изохорный процесс*

$$dQ = dU + dA \quad dA = 0 \Rightarrow \quad (25в)$$

$$dQ = dU$$

т.е. все подводимое тепло идет на увеличение внутренней энергии - на нагрев газа.

$$C = C_V \frac{n - \gamma}{n - 1} = C_V \frac{1 - \gamma/n}{1 - 1/n} = C_V$$



Частные случаи политропного процесса

2) $n = \gamma \Rightarrow dQ = C_\varphi dT = C_V \frac{n - \gamma}{n - 1} dT = 0$ – *адиабатный процесс*

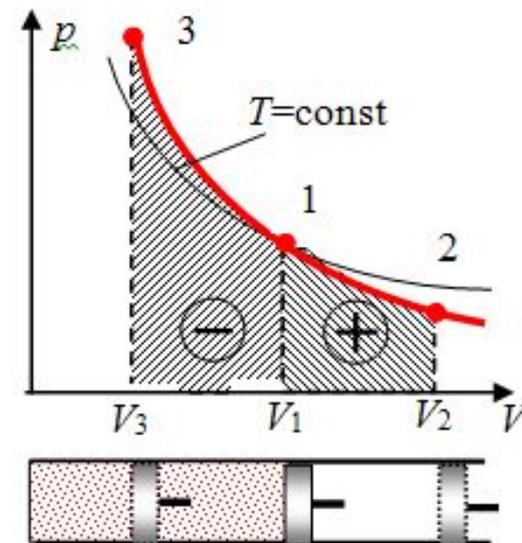
Это бесконечно быстрый процесс

$$dQ = dU + dA, \quad dQ = 0 \Rightarrow$$

$$dA = -dU$$

т.е. работа расширения совершается за счет уменьшения внутренней энергии.

$$\text{Из (24a)} \quad A = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{n - 1} = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1} \quad (25z)$$



5 учебный вопрос: Тепловые и холодильные машины. Цикл Карно.



Циклом называется круговой процесс, при котором система, пройдя через ряд состояний, возвращается в исходное положение.

Прямой цикл:

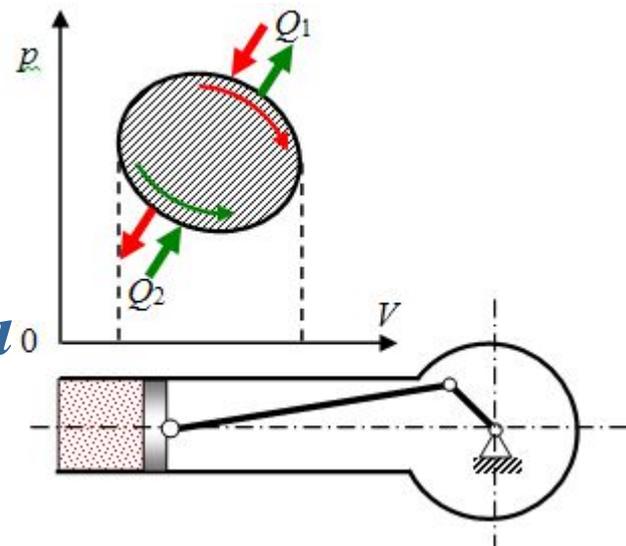
$$A_{\text{ц}} = A_{\text{расш}} - A_{\text{сж}} = Q_1 - Q_2 > 0$$

$$\eta_t = \frac{A_{\text{ц}}}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad \text{— КПД машины}$$

(26)

Обратный цикл:

$$A_{\text{ц}} = A_{\text{расш}} - A_{\text{сж}} = Q_1 - Q_2 < 0$$





Nicolas Léonard Sadi Carnot

1 июня 1796 - 24 августа 1832

Теорема Карно:

Из всех периодически действующих тепловых машин, имеющих одинаковые температуры нагревателей и холодильников, наибольшим К.П.Д. обладают обратимые машины

$$\eta_{\text{необр}} < \eta_{\text{обр}}$$

Единственный обратимый процесс при котором может подводиться теплота - изотермический

Цикл, состоящий из двух изотерм и двух адиабат, называется циклом Карно – это цикл идеальной тепловой машины.

К.П.Д. цикла Карно

$$A_{ц} = A_{12} + A_{23} + A_{34} + A_{41}$$

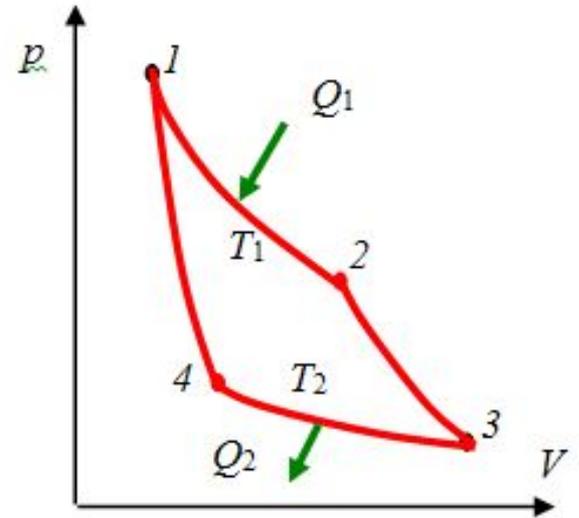
$$A_{12} = \frac{M}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = Q_1$$

$$A_{23} = \frac{M}{\mu} C_V (T_1 - T_2)$$

$$A_{34} = \frac{M}{\mu} RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} = -Q_2$$

$$A_{41} = -\frac{M}{\mu} C_V (T_1 - T_2) = -A_{23}$$

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{\frac{M}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - \frac{M}{\mu} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{\frac{M}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$



$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (27)$$

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

КПД тепловой машины, работающей по циклу Карно, не зависит от рода рабочего тела, а зависит только от температур нагревателя и холодильника.

Зависимость КПД цикла Карно от температуры нагревателя ($t_2=0^0$)

| | | | | | | |
|-----------------------|-----|-----|-----|------|------|------|
| $t_1, ^\circ\text{C}$ | 100 | 400 | 800 | 1000 | 2000 | 4000 |
| $\eta_t, \%$ | 21 | 56 | 73 | 77 | 81 | 99 |

6 учебный вопрос: Энтропия. Второе начало термодинамики.



Энтропией называется отношение теплоты, подводимой к термодинамической системе в некотором процессе, к абсолютной температуре этого тела.

$$dS = \frac{dQ_c}{T} \quad \left[\text{—} \right] \quad (28)$$



Свойства энтропии

1. В отличие от теплоты, энтропия является функцией состояния, т.е. приращение энтропии не зависит от процесса, совершаемого системой, а определяется только ее начальным и конечным состоянием.

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} \quad (29)$$

Не играет роли, какой процесс перевел систему из состояния 1 в состояние 2. Важно, чтобы состояния 1 и 2 были равновесными.

Свойства энтропии

2. В ходе необратимого процесса энтропия изолированной системы возрастает: $dS > 0$.

3. Энтропия изолированной системы, находящейся в равновесном состоянии максимальна.

4. Энтропия неизолированной системы может как возрастать, так и убывать.

5. При стремлении абсолютной температуры к нулю энтропия любого тела также стремится к нулю.

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

- теорема Нернста (третье начало ТД).

Теорема Нернста позволяет вычислить энтропию:

$$S = \int_0^T \frac{dQ}{T} = \int_0^T \frac{c(T)dT}{T} \quad (30)$$

где $c(T)$ – теплоемкость при заданной температуре

С учетом определения энтропии первый закон термодинамики для обратимых процессов можно представить в виде

$$TdS = dU + pdV.$$

Это соотношение называется основным уравнением термодинамики.

Второе начало ТД устанавливает направление протекания тепловых процессов.

Формулировка немецкого физика Р. Клаузиуса:

Невозможен процесс, единственным результатом которого была бы передача энергии путем теплообмена от тела с низкой температурой к телу с более высокой температурой.

Формулировка английского физика У. Кельвина:

Невозможен процесс, единственным результатом которого является превращение теплоты в эквивалентную ей работу.

Второе начало ТД – формулировка через энтропию:

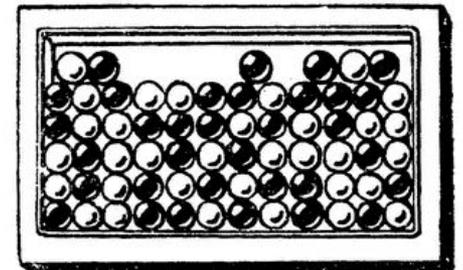
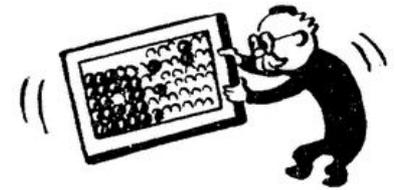
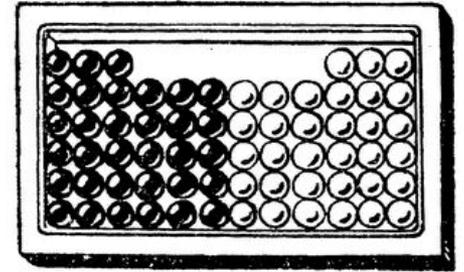
Все самопроизвольно протекающие процессы в замкнутой системе, приближающие систему к состоянию равновесия, сопровождаются ростом энтропии:

$$dS \geq 0$$

Энтропия замкнутой системы может либо возрастать (в случае необратимых процессов), либо оставаться постоянной (в случае обратимых процессов).

Энтропия возрастает только в неравновесном процессе. Ее увеличение происходит до тех пор, пока система не достигнет равновесного состояния.

Равновесное состояние соответствует максимуму энтропии. С этой точки зрения энтропия является мерой близости системы к состоянию равновесия, т.е. к состоянию с минимальной потенциальной энергией.



Советы от мамы

Надо было слушать маму...

Мама ничего не знает!

Мама что-то знает

Мама почти всё знает

Мама знает всё

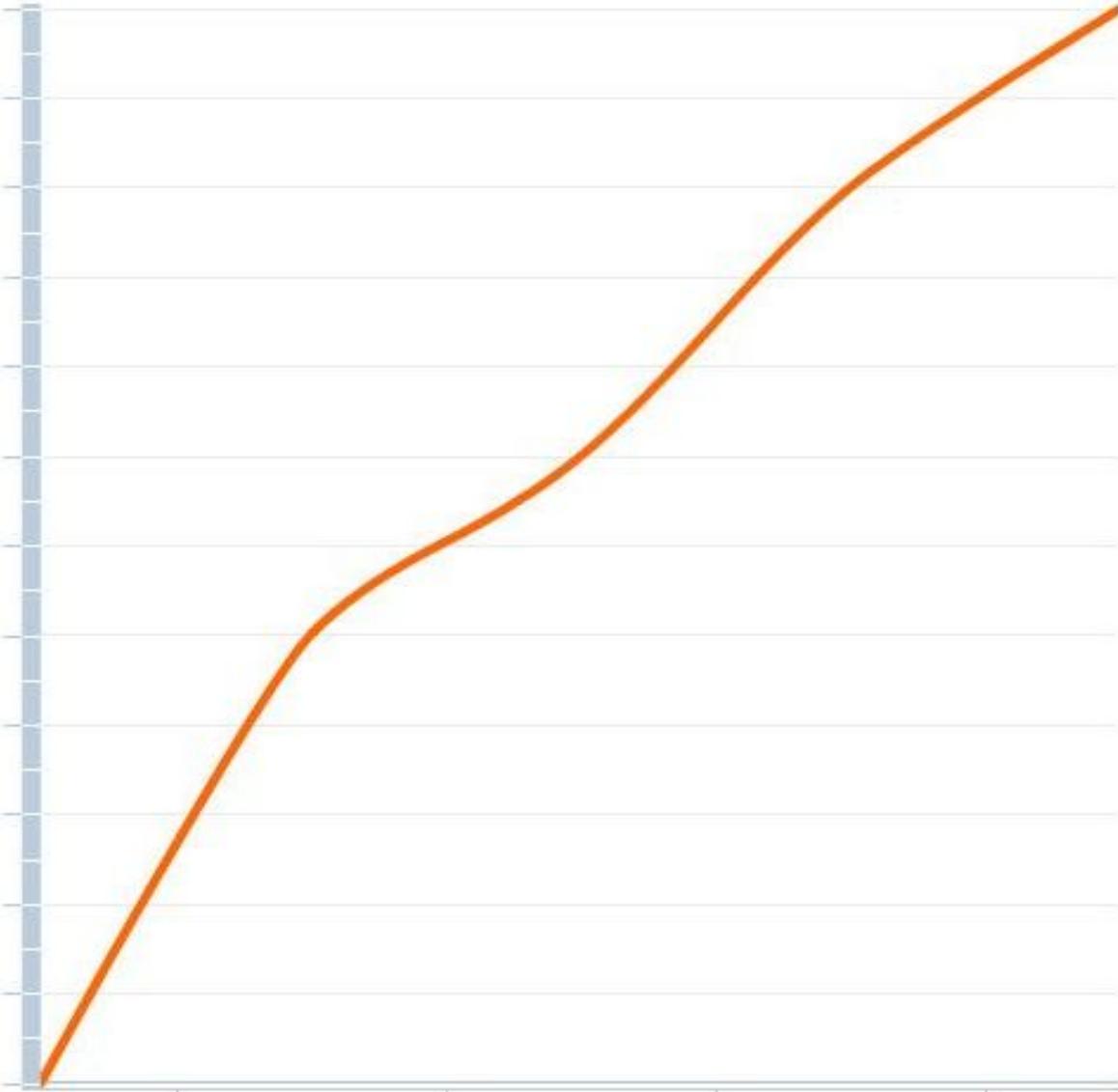
5 лет

10 лет

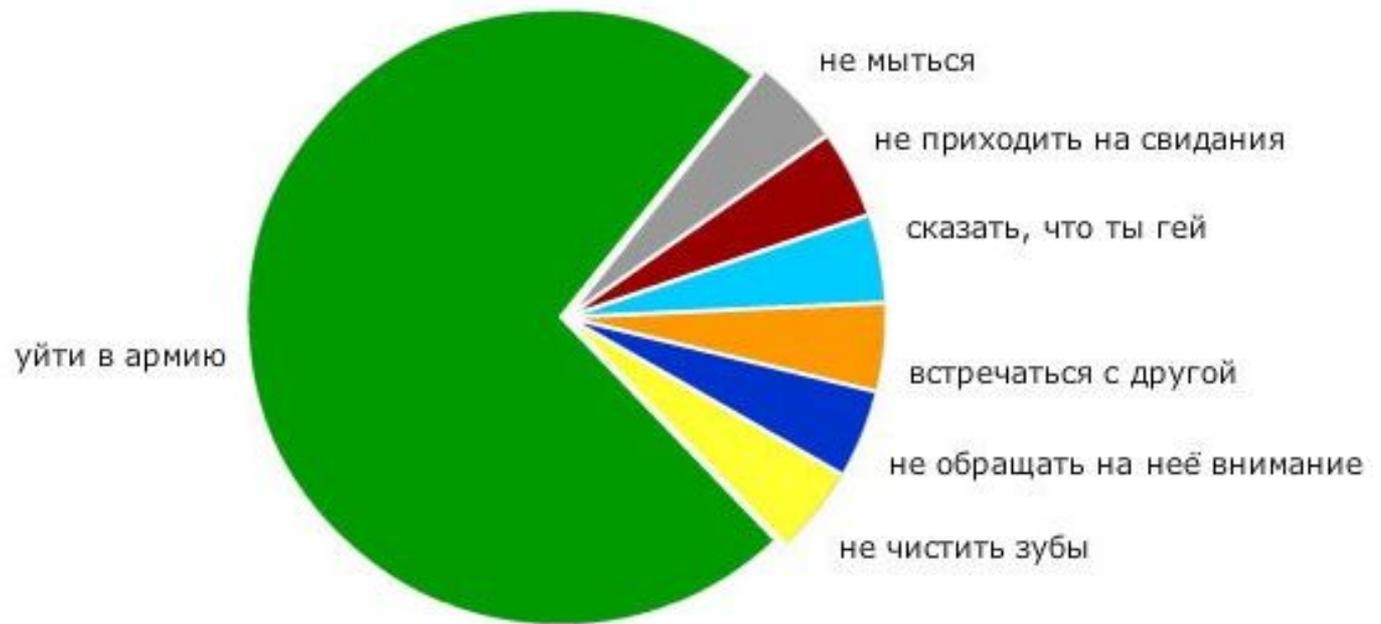
15 лет

20 лет

25 лет

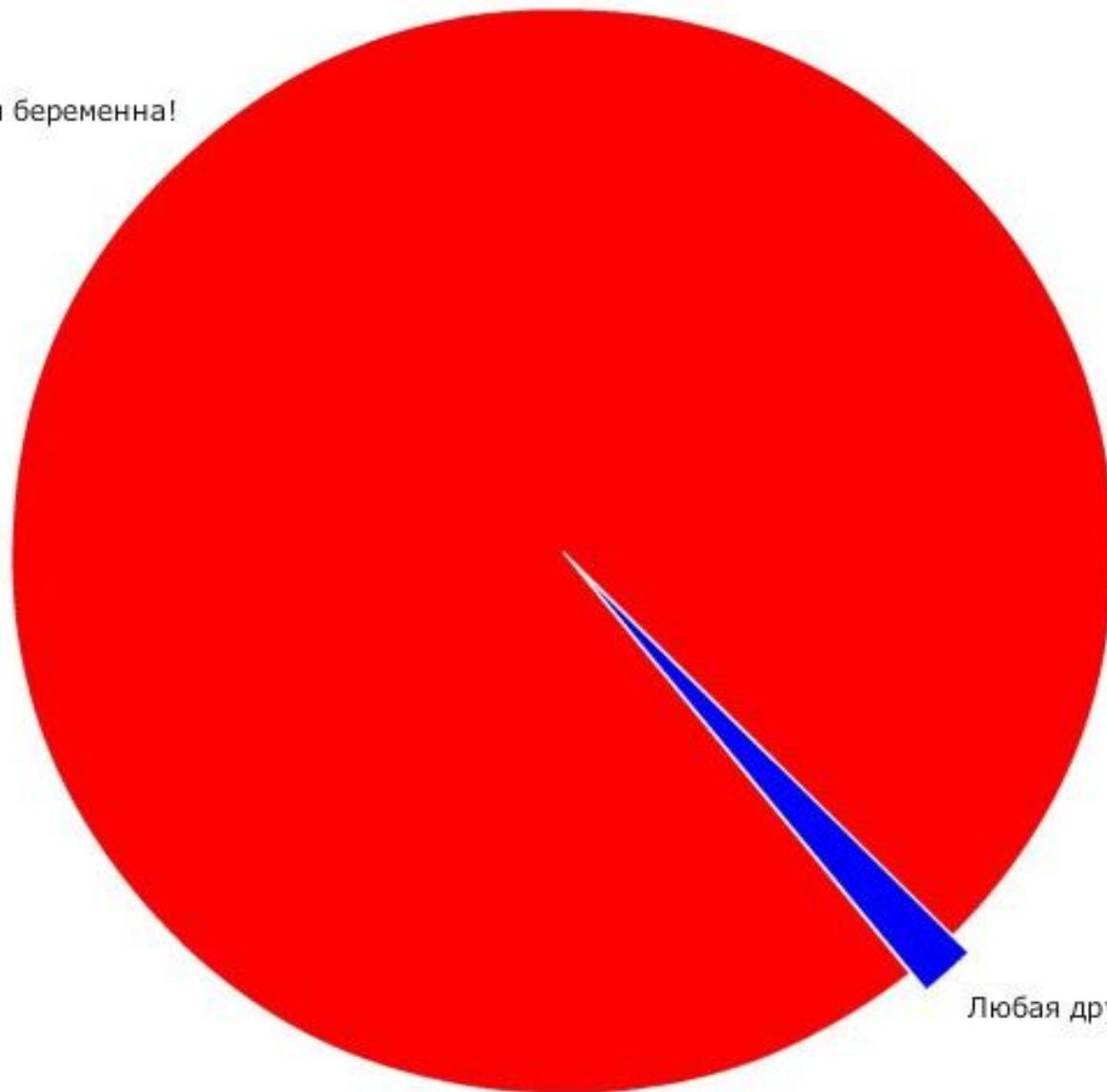


Как избавиться от девушки



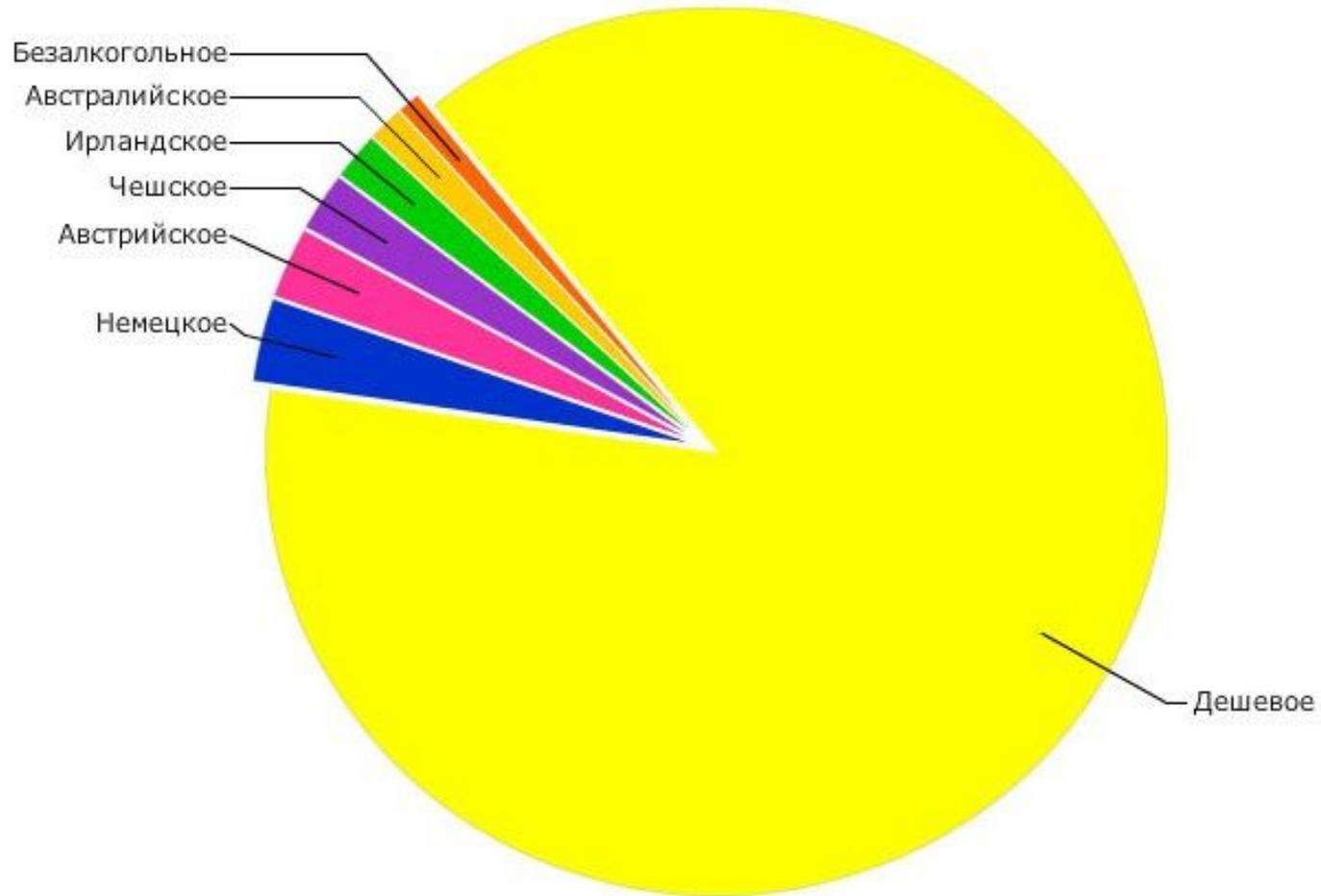
Топ неудачных женских шуток на первое апреля

Милый, я беременна!

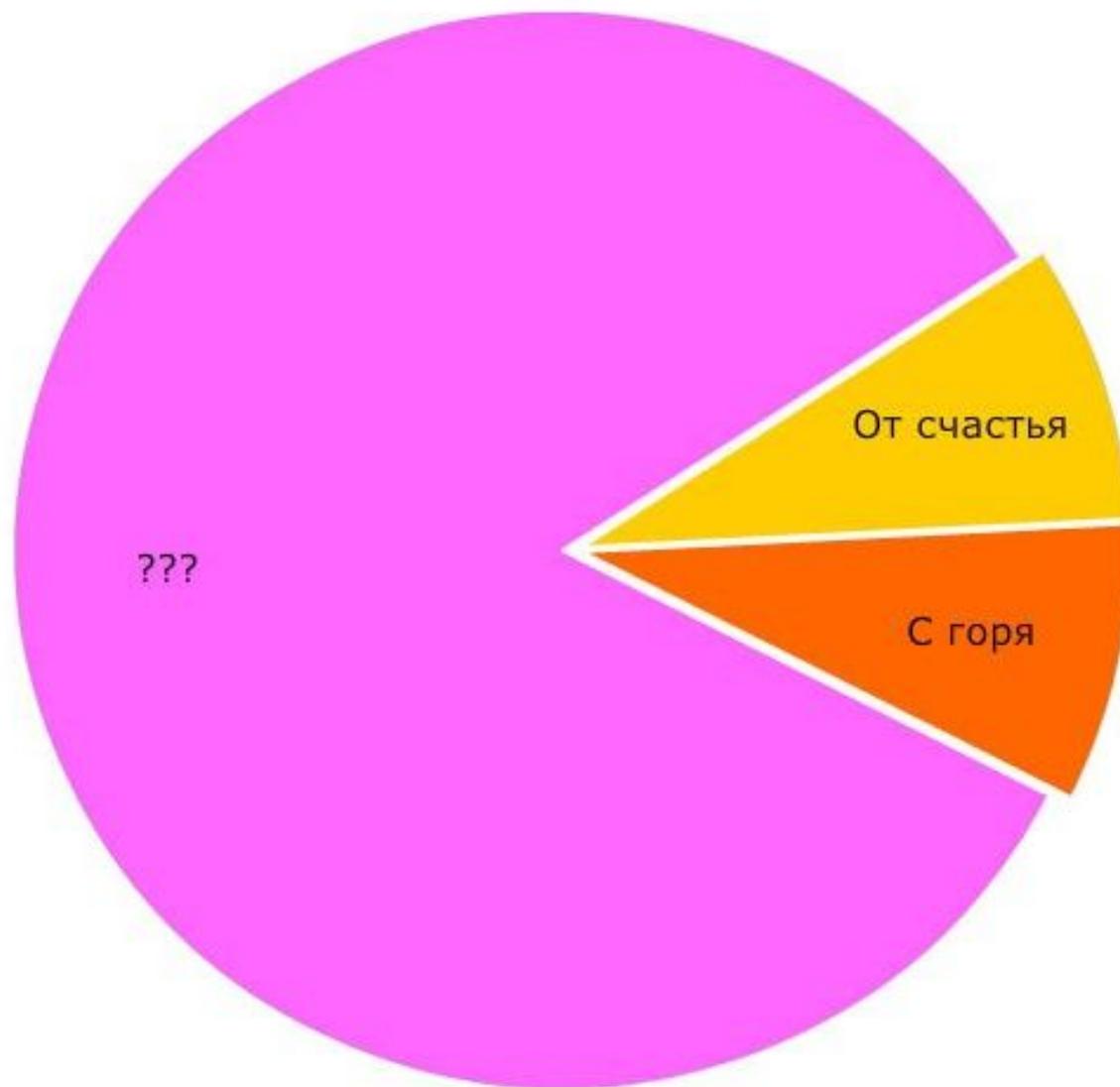


Любая другая шутка

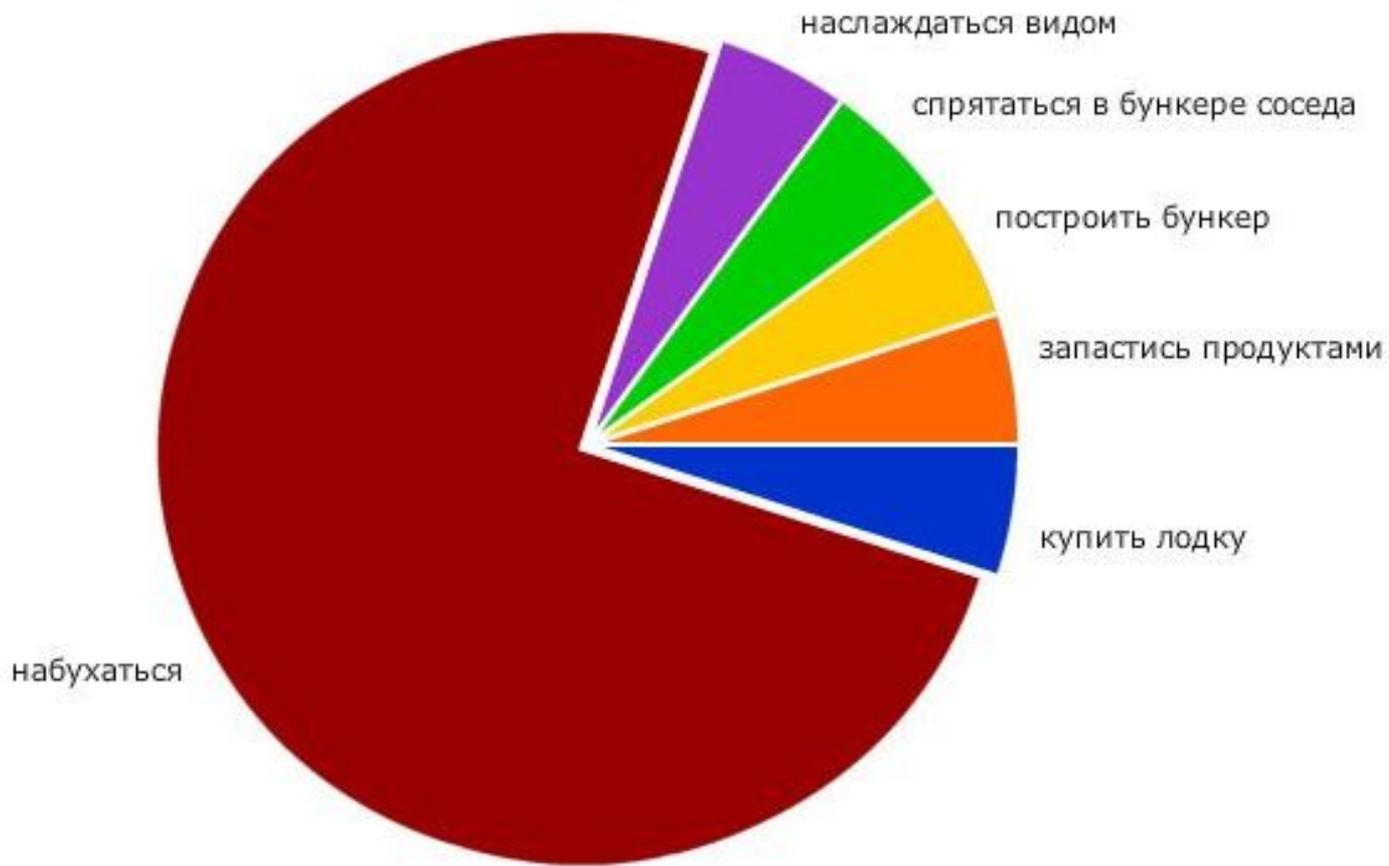
Какое пиво предпочитают русские



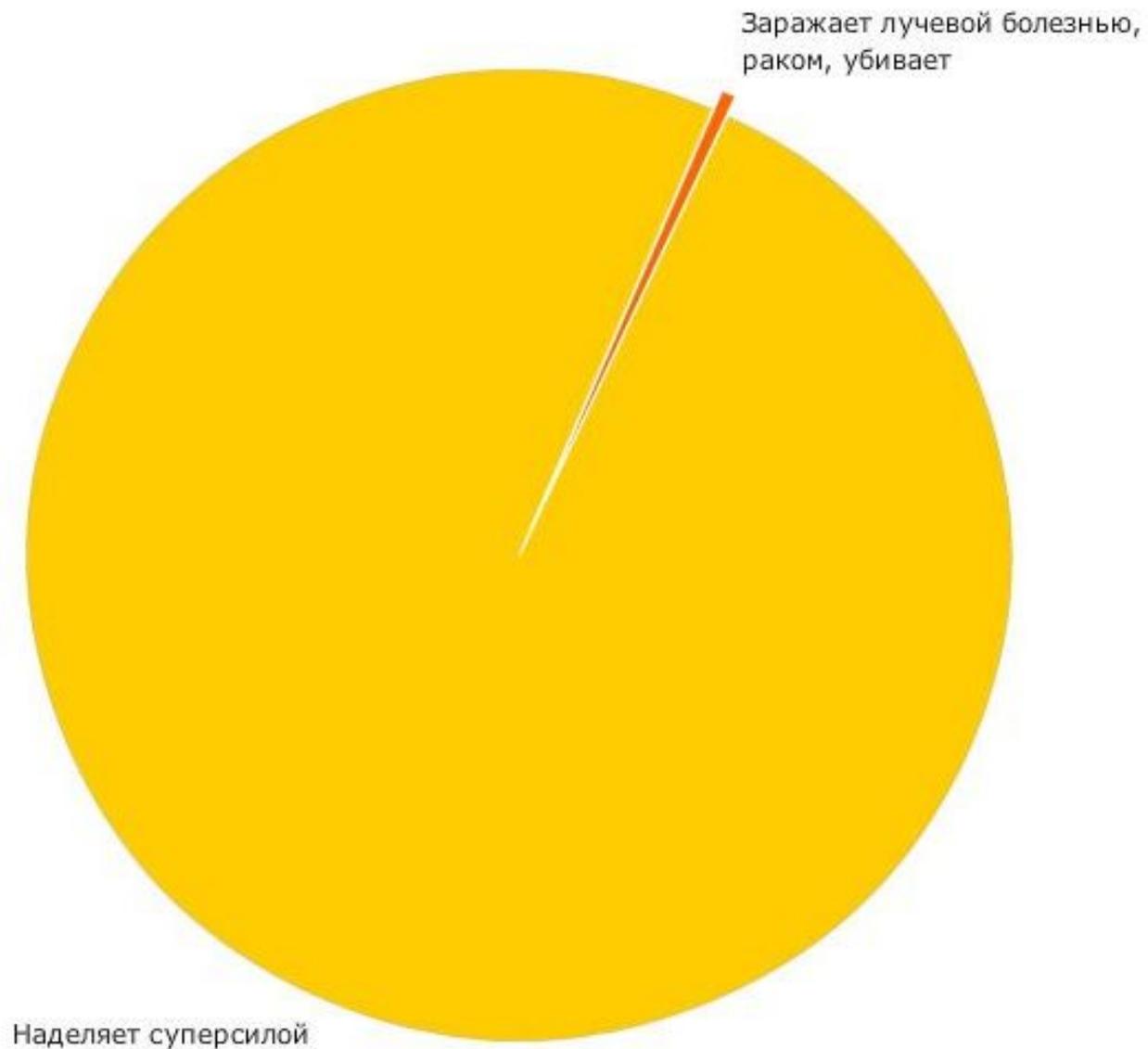
Почему плачут женщины



Возможные действия перед Концом Света (предположительно 21-23.12.2012)



Радиация в комиксах



Чем люди занимаются в поезде

