

Термодинамика: $\theta\acute{\epsilon}\rho\mu\eta$ – «тепло»
 $\delta\acute{\upsilon}\nu\alpha\mu\iota\varsigma$ – «сила»

Закономерности

превращения одних форм энергии в другие

при использовании теплоты и работы как двух путей этого превращения.

Термодинамика прошла длинный путь становления понятия «теплоты»:

Большая часть этого пути пришлась на XIX век

- ❖ Использование понятия «теплорода» и его свойств
- ❖ Введение понятия «эквивалентности работы энергии и теплоты», отход от «теплорода»

В основе наблюдения и практические задачи

Теоретическая термодинамика на двух подходах

❖ Анализ на основе циклов

❖ Анализ на основе потенциалов

Наблюдают за **объектом** = ТД телом или ТД системой

ТД система (ТД тело) — совокупность материальных объектов, находящихся во взаимодействии, мысленно или фактически выделенные из окружающей среды.

А все вокруг ТД системы (ТД тела) и оказывает на нее воздействие называется **окружающей средой**.

Основное свойство объекта – количество составляющих его элементов

Термодинамика имеет дело с макроскопическими величинами, которые могут быть определены опытным путем, либо рассчитаны на основе опытных данных.

При термодинамических исследованиях любого процесса не рассматривается молекулярная структура вещества, характер сил взаимодействия между частицами, механизм протекания процесса.

*Это называется **феноменологическим** подходом.*

• Обусловлено: $N_A = 6,02214179 \cdot 10^{23} \pm 0,00000030 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ - число Авогадро •

□ Закон (гипотеза) Авогадро

В 1811 году итальянский химик Амедео Авогадро, основываясь на наблюдениях: *В равных объёмах любых газов, взятых при одной и той же температуре и при одном и том же давлении, содержится одно и то же число молекул.*

Наблюдения велись при параметрах, не сильно отличающихся от атмосферных, то есть для идеального газа. Следствием наблюдений – газовые законы и как обобщение Уравнение Менделеева – Клапейрона:

$$pV = m \frac{\mu R}{\mu} T$$

Реальный газ по своим свойствам тем ближе к идеальному, чем ниже плотность газа. Уравнение может быть выведено методом кинетической теории газов, если предположить, что молекулы газа представляют собой материальные точки, а взаимное притяжение между молекулами отсутствует.

Этот вывод обычно приводится в курсах общей физики.

Таким образом, представление об идеальном газе основано на том, что:

- идеальный газ - строго подчиняется уравнению Менделеева – Клапейрона (основное определение идеального газа);
- идеальный газ - это предельное состояние реального газа при $\rho \rightarrow 0$;
- идеальный газ - это газ, молекулы которого рассматриваются как материальные точки, взаимодействие которых между собой ограничено соударениями.

Мы наблюдаем не за молекулами а за ансамблем, поэтому нам нужны что-то, что описывает состояние.

Параметры состояния – любая величина, присущая телу, изменение которой определяется только начальным и конечным состоянием тела и не зависит от характера процесса изменения его состояния, при переходе тела из первого состояния во второе.

Рассматривать состояния а потом и процессы легче и точнее всего вне зависимости от пространства и времени, не касается скорости и пути протекания процесса. **То есть в состояние равновесия.**

Термодинамически равновесное состояние тела или системы – это такое состояние теплового и механического равновесий элементов тела или системы, которое **без внешнего воздействия может сохраняться сколь угодно долго.**

Равновесная система – это система тел, находящихся в термодинамическом равновесии, в противном случае она будет называться неравновесной системой.

ТД равновесие =

термическое ($T = \text{idem}$) + механическое (при пренебрежении гравитацией $p = \text{idem}$)

□ Нулевое начало

Система никогда не может самопроизвольно (без внешнего влияния) выйти из равновесного состояния.

Опыт свидетельствует: «Всякая система стремится к состоянию равновесия, независимо от того быстро или медленно протекают в ней процессы вне зависимости от начальных состояния системы»

$C_v > 0$ – термическое равновесие

$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T < 0$ - механическое равновесие

$$A \sim B \wedge B \sim C \Rightarrow A \sim C$$

«Если каждая из двух термодинамических систем находится в тепловом равновесии с некоторой третьей, то они находятся в тепловом равновесии друг с другом»

Это дает механизм измерения термических параметров: температуры и давления

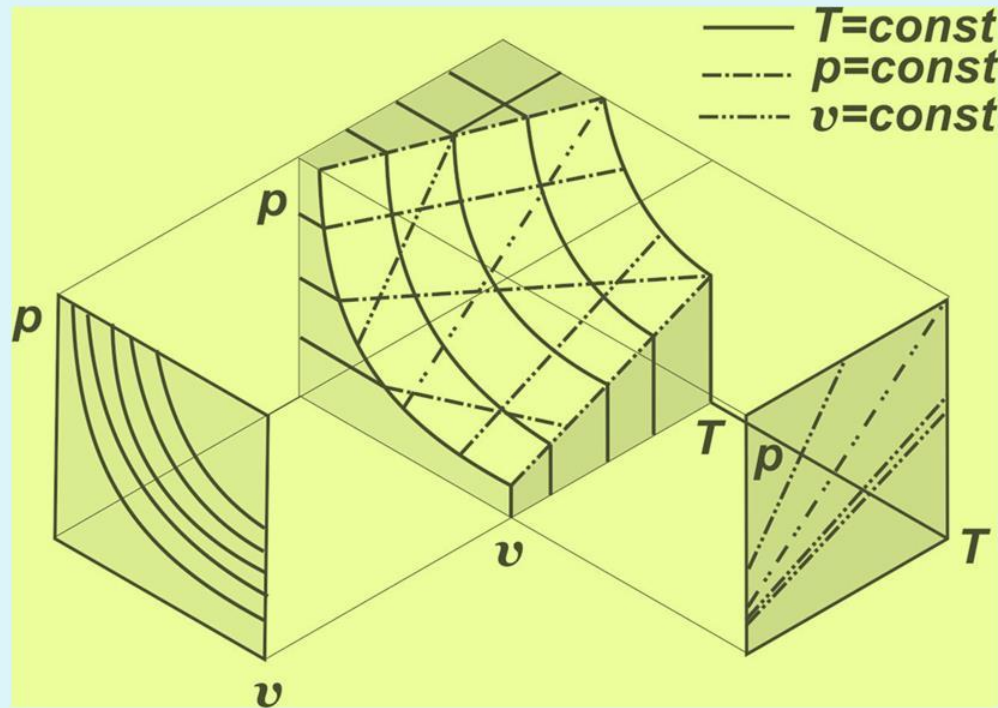
Термодинамический процесс - процесс изменения состояния термодинамического тела (системы), не находящегося в термодинамическом равновесии с внешней средой и не изолированного от нее. При этом наблюдается энергетическое взаимодействие между телом и окружающей средой, сопровождающееся изменением параметров тела.

Чаще всего равновесный – медленный с мгновенным выравниванием термодинамических параметров по всей системе и представляется как цепочка промежуточных равновесных термодинамических состояний, которые на графике сливаются в непрерывную практически плавную линию.

$$\frac{da_{\text{окружающая среда}}}{dt} \ll \frac{\Delta a_{\text{термодинамическое тело}}}{\tau};$$

a – параметр, t - время; τ - время релаксации термодинамического тела

закон Бойля – Мариотта для $T=const$: $p\nu=const$,
закон Гей – Люссака для $p=const$: $\nu/T=const$,
закон Шарля для $\nu=const$: $T/p=const$



Интенсивные – которые не зависят от количества (температура, давление и т.п.)

Экстенсивные – зависящие от количества вещества, следующие закону сложения или, как говорят математики, закону аддитивности (масса, объем, внутренняя энергия и т.п.)

Термические - параметры, которые возможно измерить приборами

Калорические параметры (**энергетические или функций состояния**) -получаются расчетным путем и зачастую имеют единицы измерения работы (энергии) джоуль или калория

ТД системы (ТД тела) делятся

- ❖ **Гомогенные** – однородные по составу и физическим свойствам во всем объеме.
- ❖ **Гетерогенные** – состоящие из разнородных тел, отделенных друг от друга поверхностями раздела.
- ❖ **Неизолированные** или **изолированные** – находящиеся в энергетическом взаимодействии с внешней средой или нет. (теплоизолированные – **адиабатные**)
- ❖ **Открытые** или **закрытые** – с проницаемыми для вещества границами или нет.
- ❖ **Термомеханические** – обмениваются с окружающими телами энергией в форме теплоты и работой.
- ❖ **Абсолютно жесткие** – ($V = const$).
- ❖ **Идеально гибкие** – ($p = const$).

Теплота (Q) является мерой энергии, переданной от одного тела другому за счет разницы температур этих тел. Эта форма передачи энергии связана с хаотическими столкновением молекул соприкасающихся тел. (Исключение перенос излучением). Иногда называют тепловой работой.

Работа (A) — это мера передачи энергии от системы, совершающей работу, к системе, над которой совершается работа, или, другими словами, мера энергии, переданной от одного тела к другому, за счет перемещения масс под действием каких-либо сил. Иногда понятие работы расширяют (химия).

Теплота и работа зависят от пути протекания процесса, следовательно они **не являются функциями состояния**. Теплота и работа характеризуют способ или форму передачи энергии.

Теплоту выражают в Дж или кал. (ккал.), работу — в Дж.

Тепловой эквивалент работы - количество теплоты, энергетически эквивалентное единице работы, если за счёт совершения работы увеличивается внутренняя энергия физической системы.

Механический эквивалент теплоты - количество работы, эквивалентное единице количества переданной в процессе теплообмена теплоты.

□ Законы Дальтона

- I. Закон о суммарном давлении смеси газов: давление смеси химически не взаимодействующих идеальных газов равно сумме парциальных давлений газов, составляющих смесь
- II. Закон о растворимости компонентов газовой смеси: при постоянной температуре растворимость в данной жидкости каждого из компонентов газовой смеси, находящейся над жидкостью, пропорциональна их парциальному давлению

Все это неразрывно связано:
Закон Авогадро – Законы Дальтона
Наблюдается в основном для идеальных газов

Обратимые и необратимые процессы

Обратимыми - процессы, которые могут быть проведены в прямом и обратном направлениях таким образом, что все тела, участвующие в процессе, проходят через одни и те же промежуточные равновесные состояния (но в обратной последовательности) и достигают начального состояния.

Совокупность проведения прямого и обратного обратимых процессов не производит в окружающей среде никаких изменений.

После проведения прямого и обратного обратимых процессов все тела закрытой изолированной системы возвращаются в первоначальное состояние, и, следовательно, распределение энергии между ними оказывается прежним.

Все неравновесные процессы необратимы.

Трение, теплопередача, дросселирование, расширение в пустоту...

внешняя необратимость - разность температур при теплообмене между телами;

внутренняя необратимость - трение

Процесс или цепочка процессов, после которых тело периодически возвращается в начальное состояние – **крутовым процессом** или **циклом**

□ Первый закон (начало) термодинамики

- I. «В любом процессе полная энергия вселенной остается той же самой».
- II. «Количество подведенного тепла к изолированной системе расходуется на совершение работы и изменение внутренней энергии»
- III. «Для любого термодинамического цикла сумма чистого тепла, доставленного в систему, и чистой работы, совершённой системой, равна нулю».
- IV. «Количество теплоты, полученное системой, идет на изменение ее внутренней энергии и совершение работы против внешних сил»
- V. «Изменение полной энергии системы в квазистатическом процессе равно количеству теплоты Q , сообщенного системе, в сумме с изменением энергии, связанной с количеством вещества N при химическом потенциале μ , и работы A' , совершённой над системой внешними силами и полями, за вычетом работы A , совершённой самой системой против внешних сил» :

$$dU = \delta Q - \delta A + \mu dN + \delta A'$$

□ Второй закон (начало) термодинамики

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \quad \oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

Неравновесные: $dS > \frac{\delta Q}{T}$

Равновесные: $dS = \frac{\delta Q}{T}$

«Энтропия изолированная система не в равновесии имеет тенденцию увеличиваться с течением времени, приближаясь к максимальному значению в равновесии»

- I. Постулат Клаузиуса: «Невозможен процесс, единственным результатом которого являлась бы передача тепла от более холодного тела к более горячему» (такой процесс называется процессом Клаузиуса).
- II. Постулат Томсона: «Невозможен круговой процесс, единственным результатом которого было бы производство работы за счет охлаждения теплового резервуара» (такой процесс называется процессом Томсона).

Эквивалентность этих формулировок легко показать. В самом деле, допустим, что постулат Клаузиуса неверен, то есть существует процесс, единственным результатом которого была бы передача тепла от более холодного тела к более горячему. Тогда возьмем два тела с различной температурой (нагреватель и холодильник) и проведем несколько циклов тепловой машины забрав тепло Q_1 у нагревателя, отдав Q_2 холодильнику и совершив при этом работу $A = Q_1 - Q_2$. После этого воспользуемся процессом Клаузиуса и вернем тепло Q_2 от холодильника нагревателю. В результате получается, что мы совершили работу только за счет отъёма теплоты от нагревателя, то есть постулат Томсона тоже неверен.

С другой стороны, предположим, что неверен постулат Томсона. Тогда можно отнять часть тепла у более холодного тела и превратить в механическую работу. Эту работу можно превратить в тепло, например, с помощью трения, нагрев более горячее тело. Значит, из неверности постулата Томсона следует неверность постулата Клаузиуса.

Второе начало термодинамики и «тепловая смерть Вселенной»

Клаузиус, рассматривая второе начало термодинамики, пришёл к выводу, что энтропия Вселенной как замкнутой системы стремится к максимуму, и в конце концов во Вселенной закончатся все макроскопические процессы. Это состояние Вселенной получило название «тепловой смерти». С другой стороны, Больцман высказал мнение, что нынешнее состояние Вселенной — это гигантская флуктуация, из чего следует, что большую часть времени Вселенная все равно пребывает в состоянии термодинамического равновесия («тепловой смерти»).

Современная физика находит выход из этой ситуации: общая теория относительности рассматривает Вселенную как систему, находящуюся в переменном гравитационном поле, непрерывно пульсирует (неравновесное состояние) и в таких условиях закон возрастания энтропии неприменим

□ Третий закон (начало) термодинамики

$$T \rightarrow 0, S \rightarrow 0$$

или

$$\lim_{T \rightarrow 0K} [S(T, x_2) - S(T, x_1)] = 0$$

или

$$\lim_{T \rightarrow 0K} \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)_T = 0$$

где x — любой термодинамический параметр

В 1911 году Макс Планк сформулировал третье начало термодинамики, как условие обращения в нуль энтропии всех тел при стремлении температуры к абсолютному нулю. Отсюда $S_0 = 0$, что даёт возможность определять абсолютные значения энтропии и других термодинамических потенциалов. Формулировка Планка соответствует определению энтропии в статистической физике через термодинамическую вероятность (W) состояния системы $S = k \ln(W)$. При абсолютном нуле температуры система находится в основном квантово-механическом состоянии, если оно невырождено, для которого $W = 1$ (состояние реализуется единственным микрораспределением). Следовательно, энтропия S при $T \rightarrow 0$ равна нулю. В действительности при всех измерениях стремление энтропии к нулю начинает проявляться значительно раньше, чем может стать существенной при $T = 0$ дискретность квантовых уровней макроскопической системы, приводящая к явлениям квантового вырождения.