

Сегодня среда, 9 июля 2014 г.

***ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ  
ТЕРМОДИНАМИКИ***

Лекция 4

## *Содержание лекции:*

- \* Обратимые и необратимые процессы
- \* Число степеней свободы молекулы
- \* Закон Больцмана
- \* Первое начало термодинамики
- \* Внутренняя энергия
- \* Теплоемкость
- \* Применение первого начала термодинамики к изопроцессам

*Термодинамика* – это наука, изучающая условия превращения различных видов энергии в тепловую и обратно, а также количественные соотношения, наблюдаемые при этом.

В термодинамике *телом* можно назвать воздух, воду, ртуть, любой газ, т.е. любое вещество, занимающее определённый объём.

*Термодинамической системой* называется любая совокупность рассматриваемых тел, которые могут обмениваться энергией между собой и с другими телами.

Состояние термодинамической системы характеризуется *термодинамическими параметрами*, т.е. величинами, характеризующими состояние системы ( $P$ ,  $V$ ,  $T$ ,  $\rho$  и т.д.).

# **Обратимые и необратимые процессы**

Состояние изолированной системы, в которое она переходит по истечении достаточно большого промежутка времени, сравнимого или большего времени релаксации, является ***равновесным***.

Если термодинамическая система выведена из состояния равновесия и предоставлена сама себе, то она возвращается в исходное состояние. Этот процесс называется ***релаксацией***.

Переход системы из одного состояния в другое, который сопровождается изменением хотя бы одного параметра состояния, называется ***процессом***.

***Равновесные процессы*** – процессы, при которых скорость изменения термодинамических параметров бесконечно мала, т.е. изменение термодинамических параметров происходит за бесконечно большие времена. Это *модель*, т.к. все реальные процессы – неравновесные.

***Неравновесный процесс*** – процесс, при котором изменение термодинамических параметров на конечную величину происходит за конечное время.

Неравновесный процесс графически изобразить нельзя.

# Число степеней свободы молекулы

*Степень свободы* – независимая величина, характеризующая положение тела (материальной точки) в пространстве.

*Числом степеней свободы*  $i$  тела называется число независимых переменных, , которое необходимо ввести, чтобы определить положение тела в пространстве.

Для материальной точки  $i = 3$ .

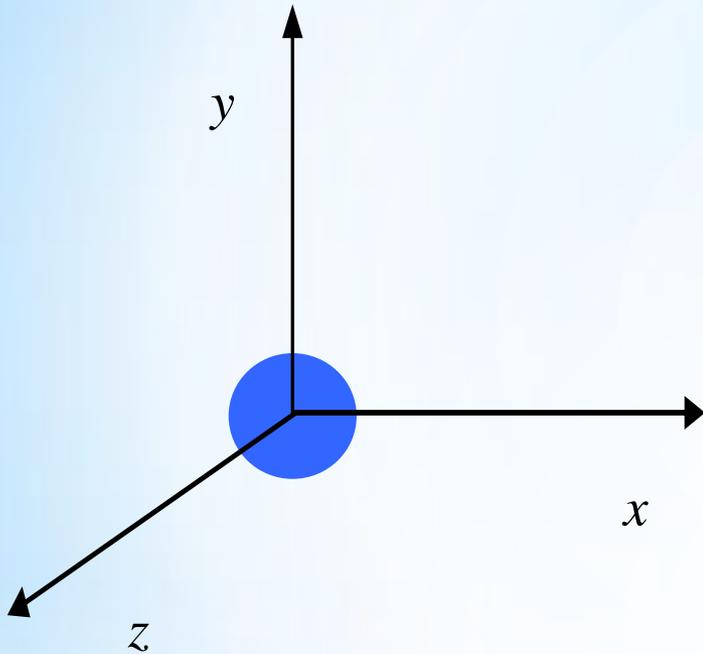
Число степеней свободы зависит от число атомов в молекуле.

• Для одноатомных молекул:  $i = 3$

• Для двухатомных молекул:  $i = 5$

• Для молекул из трех и более атомов:  $i = 6$

- Для одноатомных молекул:  $i = 3$



Молекула может двигаться в 3-х направлениях.

Следовательно, обладает 3 поступательными степенями свободы.

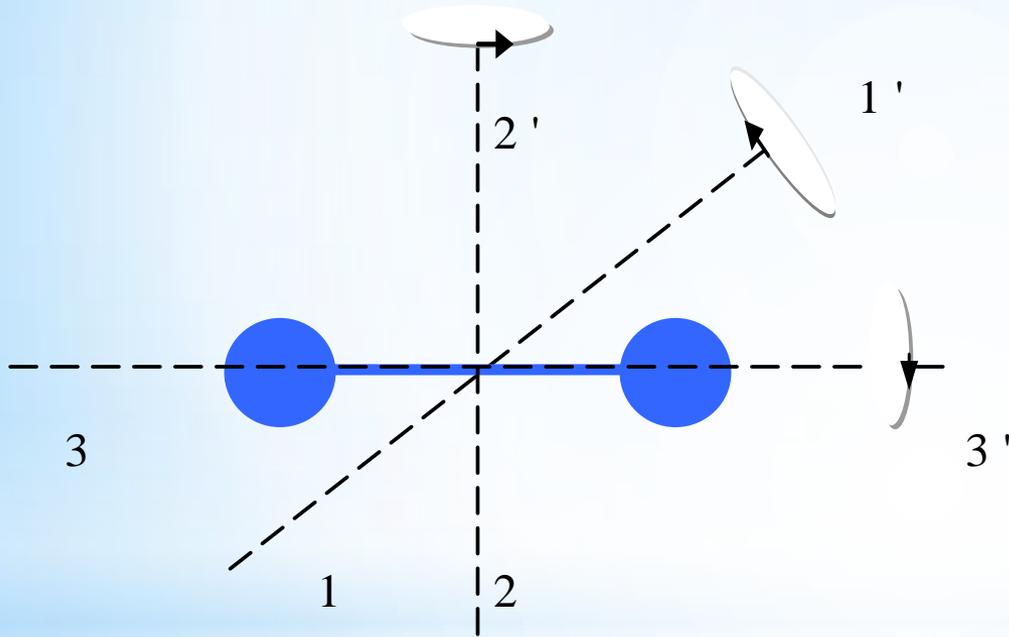
Молекула – материальная точка. Энергия вращательного

движения  $\frac{I\omega^2}{2} = 0$ ,

т.к. момент инерции материальной точки относительно оси, проходящей через точку, равен нулю:  $I = 0$ .

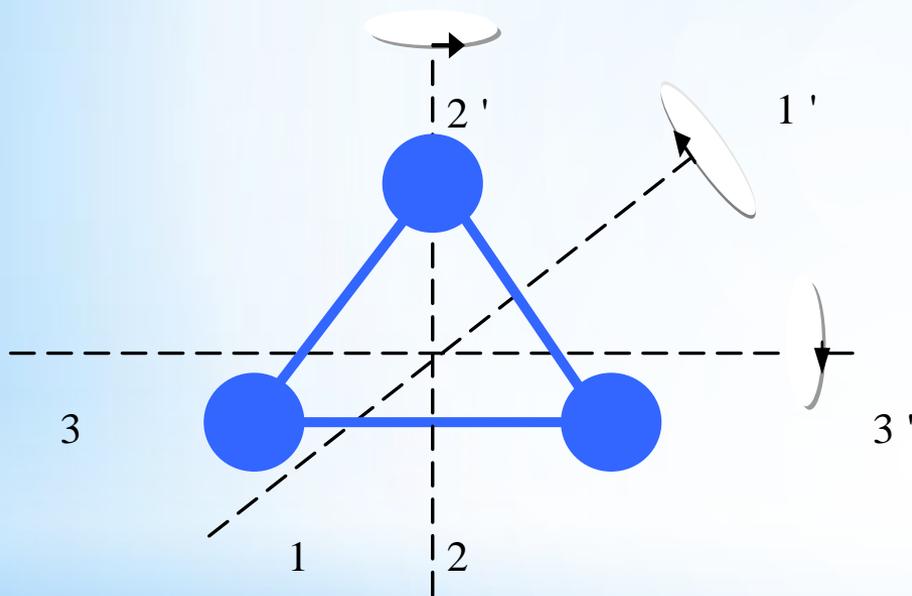
- Для двухатомных молекул:

$$i = 5$$



Молекула обладает 3 поступательными и 2 вращательными степенями свободы. Вращение относительно оси 33' не меняет положение молекулы в пространстве.

- Для молекул из трех и более атомов:  $i = 6$



обладает 3  
поступательными и 3  
вращательными  
степенями свободы.

- Для многоатомных молекул:  $i = 6$

Для *реальных молекул*, не обладающих жёсткими связями между атомами, необходимо учитывать также степени свободы колебательного движения, тогда число степеней свободы реальной молекулы равно

$$i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} + i_{\text{кол}}$$

# **Закон равномерного распределения энергии по степеням свободы (закон Больцмана)**

**Если система частиц находится в состоянии термодинамического равновесия, то средняя кинетическая энергия хаотического движения молекул, приходящаяся на одну степень свободы поступательного и вращательного движения, равна**

$$\frac{1}{2}kT.$$

*Внутренняя энергия  $U$  идеального газа* – это сумма кинетических энергий всех его молекул.

Тогда, внутренняя энергия  $U_0$  одного моля идеального газа:

$$U_0 = \overline{E}_k N_A = \frac{i}{2} k T N_A = \frac{i}{2} \frac{R}{N_A} T N_A = \frac{i}{2} RT$$

где  $\overline{E}_k$  – средняя кинетическая энергия одной молекулы газа,  $N_A$  – число Авогадро (число молекул в одном моле),  $k = \frac{R}{N_A}$  – постоянная Больцмана.

Если газ имеет массу  $m$ , то  $\frac{m}{\mu}$  – число молей, тогда

внутренняя энергия газа выражается формулой

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

**Внутренняя энергия** идеального газа зависит только от температуры газа.

# *Первое начало термодинамики*

Закон сохранения энергии для макроскопических явлений, в которых одним из существенных параметров, определяющих состояние тел, является температура.

Возможны два способа передачи энергии от термодинамической системы к внешним телам:

- с изменением внешних макропараметров системы;
- без изменения внешних макропараметров системы.

Способ передачи энергии, связанный с изменением внешних макропараметров системы, называется *работой*; без изменения внешних макропараметров, но связанный с изменением нового термодинамического параметра (*энтропии*), называется *теплообменом*.

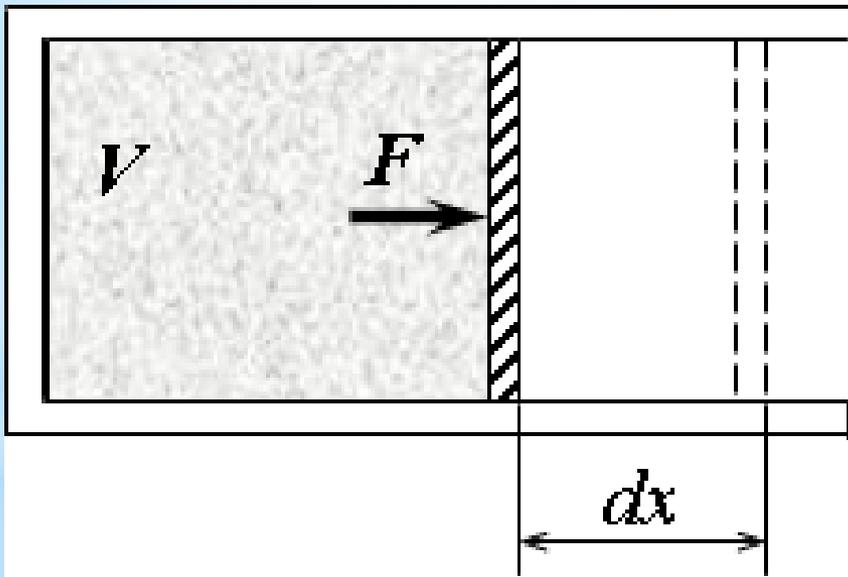
Затрачиваемая работа ( $A$ ) может пойти на увеличение любого вида энергии; количество теплоты ( $Q$ ) может пойти непосредственно только на увеличение *внутренней энергии* системы.

$A$  и  $Q$  – имеют размерность энергии – Джоуль; не являются видами энергии, а представляют собой два различных способа передачи энергии и характеризуют процесс энергообмена между системами.

Принято считать, что  $A > 0$ , если она совершается системой над внешними телами;

$Q > 0$ , если энергия передается системе.

**Работа**, совершаемая системой при бесконечно малом изменении объема  $dV$ :



$$\delta A = F dx = \frac{F}{S} dx S = P dV$$

$S$  – площадь поршня;

$P$  – давление газа в сосуде;

$dV = S dx$  – изменение объема сосуда при перемещении поршня  $dx$ .

Величины  $\delta A$  и  $\delta Q$  бесконечно малы, но не являются полными дифференциалами, т.к.  $Q$  и  $A$  задаются не начальным и конечным состояниями системы, а определяются процессом, происходящим с системой.

$$\int_1^2 \delta A \neq A_2 - A_1$$

$$\int_1^2 \delta Q \neq Q_2 - Q_1$$

# Внутренняя энергия

Энергия, связанная с внутренними движениями частиц системы и их взаимодействиями между собой, называется *внутренней*.

Величина внутренней энергии складывается из кинетической энергии хаотического движения молекул и потенциальной энергии их взаимного расположения:

$$U = E_{кин} + E_{вз}$$

Для идеального газа, состоящего из  $N$  молекул:

$$U = N \frac{3}{2} kT$$

Внутренняя энергия ( $U$ ) – однозначная функция состояния термодинамической системы: изменение внутренней энергии  $\Delta U$  при переходе системы из состояния 1 в состояние 2 не зависит от вида процесса перехода и равно:  $\Delta U = U_2 - U_1$ .

Бесконечно малое изменение внутренней энергии  $dU$  для идеального газа:

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

$dU > 0$ , если внутренняя энергия системы увеличивается.

Закон сохранения энергии для систем, в которых существенную роль играют тепловые процессы, называется *первым началом термодинамики*:

$$Q = \Delta U + A$$

интегральная форма записи первого начала термодинамики для равновесного процесса.

$$\delta Q = dU + \delta A$$

дифференциальная форма записи первого начала термодинамики для бесконечно малого (элементарного) равновесного процесса .

# Теплоемкость

**Теплоёмкость** тела характеризуется количеством теплоты, необходимой для нагревания этого тела на один градус:

$$C = \frac{dQ}{dT}$$

Размерность теплоемкости:

$$[C] = \text{Дж/К.}$$

**Удельная теплоёмкость** ( $c$ ) – количество теплоты, необходимое для нагревания единицы массы вещества на один градус.

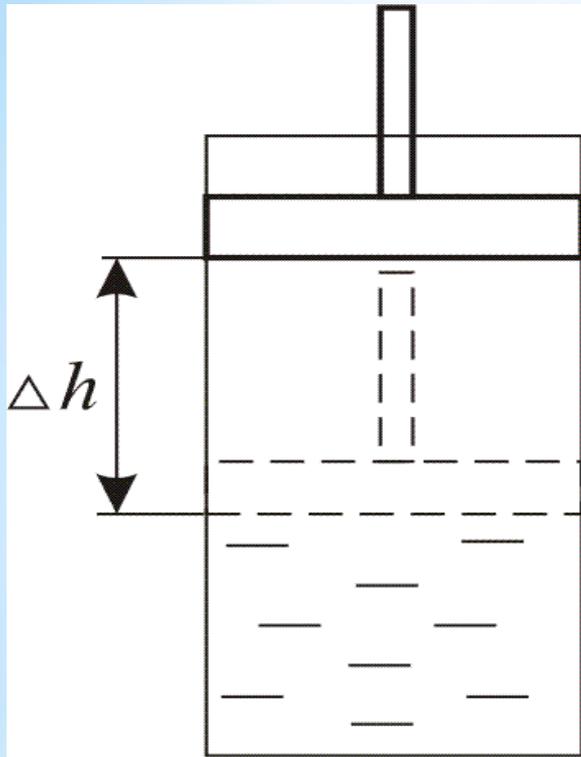
$$[c] = \text{Дж/кг} \cdot \text{К.}$$

Для газов удобно пользоваться *молярной теплоемкостью*  $C_\mu$  – количество теплоты, необходимое для нагревания 1 моля газа на 1 градус:

$$C_\mu = C \cdot \mu$$

Теплоёмкость термодинамической системы зависит от того, как изменяется состояние системы при нагревании.

Если газ нагревать при *постоянном объёме*, то всё подводимое тепло идёт на нагревание газа, то есть изменение его внутренней энергии. Теплоёмкость в этом случае обозначается  $C_V$ .



Если нагревать газ при постоянном давлении ( $C_P$ ) в сосуде с поршнем, то подводимое тепло затрачивается и на нагревание газа, и на совершение работы.

Следовательно,  $C_P > C_V$

Теплоемкости  $C_P$  и  $C_V$  связаны простыми соотношениями. Получим их.

При нагревании одного моля идеального газа при постоянном объёме:

$$\delta Q = dU \quad (\delta A = 0)$$

$\delta Q$  – бесконечно малое приращение количества теплоты, равное приращению внутренней энергии  $dU$ .

$$C_V = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{dU_\mu}{dT}.$$

$$dU_\mu = C_V \cdot dT$$

$$U_{\mu} = \int_0^T C_V dT = C_V T \quad U = C_V \cdot T.$$

Формула справедлива для любого процесса, т.к. *внутренняя энергия идеального газа является только функцией  $T$  (и не зависит от  $V$ ,  $P$  и тому подобных).*

Для произвольной массы идеального газа:

$$U = \frac{m}{\mu} C_V T$$

При изобарическом процессе кроме увеличения внутренней энергии происходит совершение работы газом:

$$\delta Q_P = dU_\mu + PdV_\mu$$

$$C_p = \frac{\delta Q_P}{dT} = \frac{dU_\mu}{dT} + P \frac{dV_\mu}{dT}$$

Из основного уравнения МКТ имеем:

$$PV_\mu = RT$$

$$C_P = C_V + R.$$

- *уравнение Майера для одного моля газа*

Используя это соотношение, Роберт Майер в 1842 г. вычислил механический эквивалент теплоты:

$$1 \text{ кал} = 4,19 \text{ Дж.}$$

$$\frac{C_P}{\mu} = \frac{C_V}{\mu} + \frac{R}{\mu} \quad \Rightarrow \quad c_P - c_V = \frac{R}{\mu}.$$

# Юлиус Роберт фон Майер

(1814 – 1878)

Немецкий естествоиспытатель, врач. Первым сформулировал закон сохранения энергии (эквивалентность механической работы и теплоты) и теоретически рассчитал механический эквивалент теплоты (1842).



# Применение первого начала термодинамики к изопроцессам

**Изопроцесс** – процесс, проходящий при постоянном значении одного из основных термодинамических параметров –  $P$ ,  $V$  или  $T$ .

► **Изотермический процесс** ( $T = \text{const}$ ).

Изменение внутренней энергии  $\Delta U = 0$ , т.к.  $\Delta T = 0$

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \frac{m}{\mu} RT_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \frac{m}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$Q = A$$

► *Изохорический процесс* ( $V = \text{const}$ ).

При изохорическом процессе механическая работа газом не совершается.

$$Q = \Delta U$$

Т.е. тепло, сообщённое газу, идёт исключительно на увеличение внутренней энергии газа.

$$dQ = \frac{m}{\mu} C_V dT$$

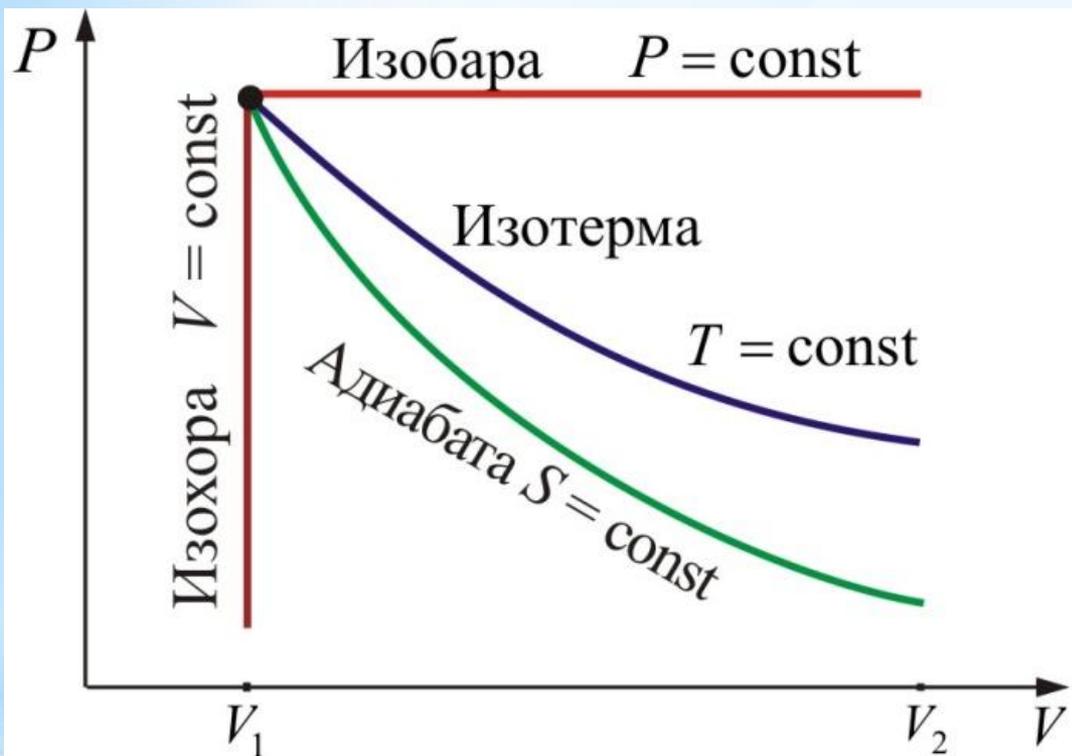
► *Изобарический процесс* ( $P = \text{const}$ ).

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P \int_{V_1}^{V_2} dV = P(V_2 - V_1)$$

$$Q = \Delta U + A$$

Работа графически выражается площадью под графиком.

► **Адиабатный процесс** - процесс, происходящий без теплообмена с окружающей средой ( $Q = 0$ ).



$$PV^\gamma = \text{const}$$

уравнение Пуассона.

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{i + 2}{i}$$

$\gamma$  – показатель адиабаты.

Как видно из рисунка, **адиабата идет круче, чем изотерма.**

$$A = -\Delta U$$

Работа при адиабатном процессе может производиться лишь за счет изменения внутренней энергии.

$$\begin{aligned} A &= \int dA = -\frac{m}{\mu} \frac{i}{2} R \int_{T_1}^{T_2} dT = -\frac{m}{\mu} \frac{i}{2} R (T_2 - T_1) = \\ &= \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} RT_1 \left( 1 - \frac{T_2}{T_1} \right) = \frac{m}{\mu} \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left\{ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right\} \end{aligned}$$

► **Политропический процесс** – процесс, протекающий при постоянной теплоёмкости,  $c = const$ .

$$pV^n = const$$

$$TV^{n-1} = const$$

$$n = \frac{c - c_p}{c - c_v},$$

где  $n$  - показатель политропы.

Все **изопрцессы** являются частным случаем политропического процесса:

$$pV^\gamma = \text{const}, \quad n = \gamma - \text{адиабата.}$$

$$pV = \text{const}, \quad n = 1 - \text{изотерма.}$$

$$p = \text{const}, \quad n = 0 - \text{изобара.}$$

$$pV^n = \text{const}, \quad p^{\frac{1}{n}}V = \text{const},$$

$$n = \pm\infty \Rightarrow V = \text{const} - \text{изохора.}$$



***Конец лекции***