

7. Термодинамика

7.1. Состояние термодинамической системы. Процесс

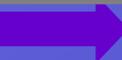
Термодинамической системой называется совокупность макроскопических тел, которые могут обмениваться энергией между собой и с внешней средой. **Пример:** жидкость и находящийся в соприкосновении с ней газ.

Параметры состояния системы: температура (T), давление (p), объем (V), плотность (ρ).

Состояние, в котором хотя бы один из параметров не имеет определенного значения, называется **неравновесным**.

Пример: тело, подогреваемое с одной стороны и охлаждаемое с другой. Температура в разных точках будет различной и телу нельзя приписать определенного значения температуры.

Состояние термодинамической системы будет **равновесным**, если все параметры состояния имеют определенные значения.



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

Термодинамическим процессом называется переход системы из одного состояния в другое. Такой переход всегда связан с **нарушением равновесия системы**. Пример: чтобы уменьшить объем газа, заключенного в сосуде, нужно вдвинуть поршень.

Равновесным процессом называется бесконечно медленный процесс, при котором система проходит через последовательность равновесных состояний.

Равновесные процессы называют также **обратимыми**. При изменении направления процесса (например, замене сжатия газа расширением) система будет проходить через те же равновесные состояния, что и при прямом ходе процесса.



7.2. Первое начало термодинамики

Внутренняя энергия тела складывается из

- кинетической энергии поступательного и вращательного движения молекул,
- кинетической и потенциальной энергии колебательного движения атомов в молекулах,
- потенциальной энергии взаимодействия между молекулами и внутримолекулярной энергии.

Кинетическая энергия тела как целого и его потенциальная энергия во внешнем силовом поле во внутреннюю энергию тела **не входят**.

Внутренняя энергия является функцией состояния системы.

Внутренняя энергия в данном состоянии имеет значение, соответствующее этому состоянию.

Приращение внутренней энергии при переходе системы из одного состояния в другое всегда равно разности значений внутренней энергии в конечном и начальном состояниях $\Delta U = U_2 - U_1$.



Внутренняя энергия может изменяться в основном за счет двух различных процессов:

- **совершения над телом работы A'**
- **сообщения ему количества теплоты Q .**

Совершение работы сопровождается перемещением внешних тел. При вдвигании поршня, закрывающего сосуд с газом, поршень, перемещаясь, совершает над газом работу A' . Газ при этом совершает над поршнем работу $A = -A'$.

Совокупность микроскопических процессов, приводящих к передаче энергии от тела к телу, носит название **теплопередачи.**

В этом случае изменение внутренней энергии обусловлено тем, что отдельные молекулы более нагретого тела совершают работу над отдельными молекулами тела, нагретого меньше.

Первое начало термодинамики: Количество теплоты, сообщенное системе, идет на приращение внутренней энергии системы и на совершение системой работы над внешними телами.

$$Q = U_2 - U_1 + A$$



Не следует думать, что при сообщении системе теплоты ее внутренняя энергия обязательно возрастает. Если совершенная системой работа больше, чем полученное количество теплоты $A > Q$, то $U_2 < U_1$.

При вычислении совершенной системой работы обычно приходится разбивать рассматриваемый процесс на ряд элементарных процессов

$$\Delta'Q = \Delta U + \Delta'A$$

$\Delta'Q$ и $\Delta'A$ нельзя рассматривать как приращения величин Q и A . Количество полученной системой теплоты и работа зависят от пути перехода системы из одного состояния в другое.

Ни Q , ни A не являются функциями состояния. Поэтому нельзя говорить о запасе теплоты или работы, которым обладает система в различных состояниях.

Символ ΔU означает приращение внутренней энергии, символы $\Delta'Q$ и $\Delta'A$ означают **не приращение, а элементарное количество теплоты и работы.**

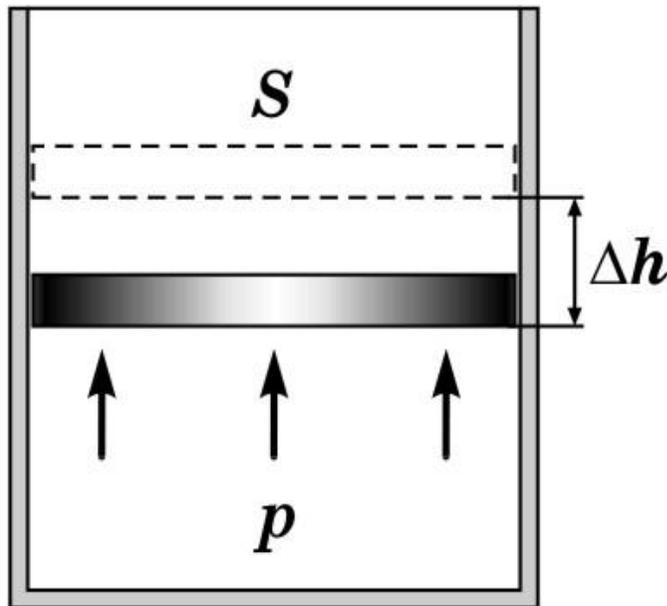


7.3. Работа, совершаемая газом при изменении объема

Взаимодействие данного тела с соприкасающимися с ним телами можно охарактеризовать давлением p , которое оно на них оказывает.

Перемещение точек приложения сил взаимодействия сопровождается изменением объема тела.

Пусть газ заключен в цилиндрический сосуд, закрытый плотно пригнанным, легко скользящим поршнем. Если газ расширяется, он будет перемещать поршень и совершать над ним работу



$$\Delta'A = F\Delta h$$

где $F=pS$ — сила, с которой газ действует на поршень.

$$\Delta'A = pS \Delta h$$

Элементарная работа:

$$\Delta'A = p \Delta V$$

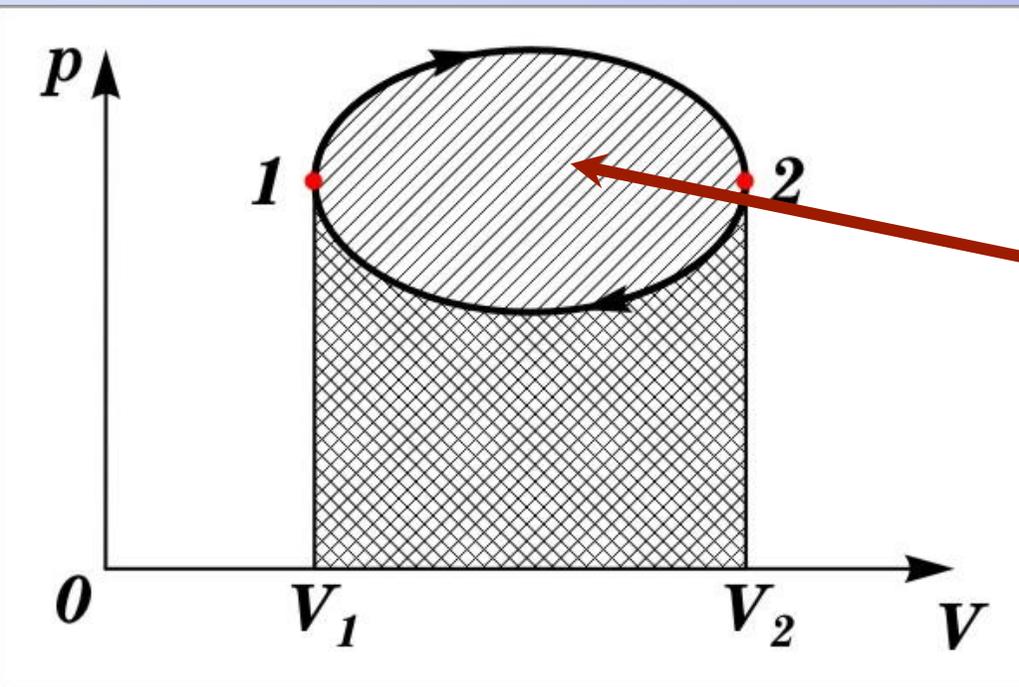


При сжатии газа направления перемещения Δh и силы F , с которой газ действует на поршень, противоположны, $\Delta'A < 0$.

Если давление газа остается постоянным $A_{12} = p(V_2 - V_1)$.

Если при изменении объема давление меняется

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$



Работа, совершаемая при круговом процессе, численно равна площади, охватываемой кривой.

Работа на участке 1-2 положительна. Работа на участке 2-1 отрицательна



7.4. Уравнение состояния идеального газа

Соотношение, которое определяет связь между параметрами состояния какого-либо тела, называется **уравнением состояния** этого тела.

В простейшем случае равновесное состояние тела определяется параметрами: давлением p , объемом V и температурой T :

$$F(p, V, T) = 0$$

Опытным путем было установлено, что при **обычных условиях** (т. е. при комнатной температуре и атмосферном давлении)

$$\frac{pV}{T} = b$$

где b — константа, пропорциональная массе газа. **Чем разреженнее газ (чем меньше его плотность), тем точнее выполняется это уравнение.**



У разреженных газов молекулы практически не взаимодействуют между собой. Они лишь иногда сталкиваются друг с другом. Эти столкновения происходят редко и большую часть времени молекулы движутся свободно.

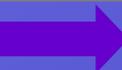
Газ, взаимодействием, между молекулами которого можно пренебречь, был назван **идеальным**.

Согласно закону **Авогадро** при нормальных условиях, т. е. при температуре 0°C ($273,15\text{ K}$) и давлении 1 атм ($1,013 \cdot 10^5\text{ Па}$), 1 моль любого газа занимает объем $V_M = 22,4\text{ л} = 22,4 \cdot 10^{-3}\text{ м}^3$.

Когда количество газа равно 1 моль , константа b в уравнении будет одинаковой для всех газов.

$$pV_M = RT$$

Константа R - **молярная газовая постоянная** или **универсальная газовая постоянная**. $R = 8,31\text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$.



Чтобы получить уравнение состояния для произвольной массы m идеального газа, умножим обе части уравнения на отношение m/M , где M — молярная масса газа (масса одного моля вещества):

$$p \frac{mV_M}{M} = \frac{m}{M} RT$$

Уравнение состояния для массы m идеального газа

$$pV = \frac{m}{M} RT \times \frac{N_A}{N_A}$$

$$pV = \frac{m}{M} N_A \frac{R}{N_A} T = NkT$$

Здесь $N = (m/M)N_A$ — число молекул, содержащихся в массе m газа.
 $k=R/N_A=1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К - постоянная Больцмана.



Разделим обе части последнего уравнения на объем газа V . $n=N/V$ - число молекул в единице объема **газа (концентрация)**.

$$p = nkT$$

7.5. Внутренняя энергия и теплоемкость идеального газа

Теплоемкостью **какого-либо тела** называется величина, равная количеству теплоты, которое нужно сообщить телу, чтобы повысить его температуру на один Кельвин.

$$C_{\text{тела}} = \frac{d'Q}{dT}$$

$$d'Q = C_{\text{тела}} dT$$

Удельная теплоемкость c - теплоемкость единицы массы вещества

$$d'Q = mcdT$$

Молярная теплоемкость C - теплоемкость моля вещества (ν - количество вещества)

$$d'Q = \nu CdT$$

$$mcdT = \nu CdT$$

$$c = C/M$$



Рассмотрим процессы, когда нагревание производится при постоянном объеме или при постоянном давлении. В первом случае мы имеем дело с теплоемкостью **при постоянном объеме** (C_V), во втором — с теплоемкостью **при постоянном давлении** (C_p).

Если нагревание производится при постоянном объеме, то тело не совершает работы над внешними телами и вся теплота идет на приращение внутренней энергии тела: $d'Q_V = dU$.

$$C_V = \frac{dU_M}{dT}$$

Теплоемкость при постоянном давлении $C_p > C_V$, потому что при $p = const$ нагреваемое тело расширяется и часть подводимой теплоты расходуется на совершение работы над внешними телами.



Опытным путем установлено, что у газов, близких по своим свойствам к идеальному газу $C_V = \text{const}$ в широких температурных интервалах.

$$dU_M = C_V dT$$

Внутренняя энергия моля идеального газа:

$$U_M = \int C_V dT = C_V T + \text{const}$$

В термодинамические формулы входит не сама энергия, а ее изменение либо производная по какому-либо параметру.

Поэтому внутреннюю энергию можно определять с точностью до произвольной постоянной $U_M = C_V T$.

Внутренняя энергия массы газа m будет равна

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



Запишем 1ое начало термодинамики для моля газа, предположив, что теплота сообщается газу при постоянном давлении

$$d'Q_p = dU_M + pdV_M \quad /dT$$

$$C_p = \frac{dU_M}{dT} + p \frac{dV_M}{dT}$$

$$C_p = C_V + p \left(\frac{\partial V_M}{\partial T} \right)_p$$

Индекс p , указывает на то, что при дифференцировании функции V_M по переменной T давление предполагается постоянным.

$$V_M = RT/p$$

$$\left(\frac{\partial V_M}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p}$$

$$C_p = C_V + R$$

- только для идеального газа

Работа, совершаемая молем идеального газа при повышении его температуры на один кельвин при постоянном давлении, равна газовой постоянной R .



Отношение теплоемкостей $\gamma = C_p / C_v$ представляет собой характерную для каждого газа величину.

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_v + R}{C_v} = 1 + \frac{R}{C_v}$$

$$C_v = \frac{R}{\gamma - 1}$$

7.6. Работа, совершаемая идеальным газом при различных процессах

В ходе любого обратимого процесса газ подчиняется своему уравнению состояния

$$pV = \frac{m}{M} RT$$

Бывают процессы, в ходе которых газ, кроме уравнения состояния, подчиняется некоторому дополнительному условию.

- $p = const$, процесс называется **изобарическим**.
- $V = const$, процесс называется **изохорическим**.
- $T = const$, процесс называется **изотермическим**.



- Процесс, протекающий без теплообмена с внешней средой, называется **адиабатическим**.

Уравнение адиабаты

Используем первое начало термодинамики

$$d'Q = d\left(\frac{m}{M} C_V T\right) + pdV$$

В отсутствии теплообмена с внешней средой $d'Q = 0$

$$pdV = -\frac{m}{M} C_V dT \quad \times \frac{R}{C_V}$$

Возьмем дифференциал от обеих частей уравнения состояния

$$pV = \frac{m}{M} RT$$

$$pdV + Vdp = \frac{m}{M} RdT$$

+

$$\frac{R}{C_V} pdV = -\frac{R}{\cancel{C_V}} \frac{m}{M} \cancel{C_V} dT$$


$$pdV + Vdp + \frac{R}{C_V} pdV = 0$$

$$pdV \left(1 + \frac{R}{C_V} \right) + Vdp = 0$$

$$\gamma pdV + Vdp = 0 \quad / pV$$

$$\gamma \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0$$

Это уравнение можно представить в виде $d \ln(pV^\gamma) = 0$
($\ln(pV^\gamma) = \gamma \ln V + \ln p$).

$$\ln pV^\gamma = a = \text{const}$$

$$pV^\gamma = e^a = \text{const}$$



Уравнение адиабаты идеального газа $pV^\gamma = const$ - уравнение Пуассона.

Вычислим производную dp/dV для изотермы и адиабаты в одной и той же точке

$$pV = const$$

$$pdV + Vdp = 0$$

$$\frac{dp}{dV} = -\frac{p}{V}$$

(для изотермы)

$$pV^\gamma = const$$

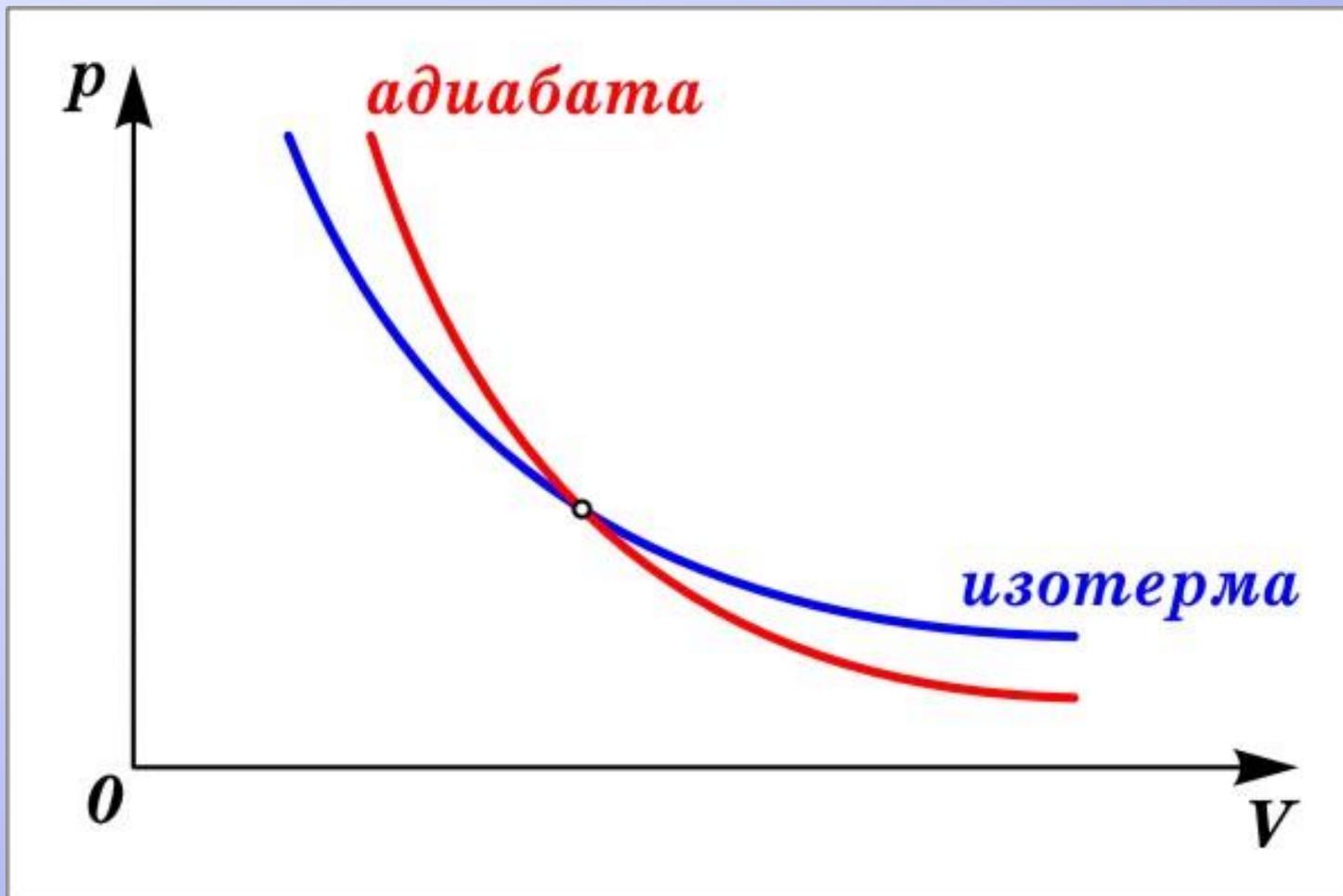
$$p\gamma V^{\gamma-1}dV + V^\gamma dp = 0$$

$$\frac{dp}{dV} = -\gamma \frac{p}{V}$$

(для адиабаты)

Таким образом, тангенс угла наклона касательной у адиабаты в γ раз больше, чем у изотермы, — адиабата идет круче, чем изотерма.





Политропические процессы

Политропическими называются процессы, в ходе которых теплоемкость тела остается постоянной $C = \text{const}$.

Чтобы найти уравнение политропы для идеального газа, подставим в первое начало термодинамики ($d'Q = dU + d'A$) количество теплоты ($d'Q = (m/M)CdT$).

$$\frac{m}{M}CdT = \frac{m}{M}C_v dT + pdV \quad \times R$$

$$\frac{m}{M}(C - C_v)RdT = RpdV$$

Из уравнения состояния следует

$$\frac{m}{M}RdT = pdV + Vdp \quad \times (C - C_v)$$

Левые части равны, следовательно равны правые



$$(C - C_V)(pdV + Vdp) = RpdV$$

$$(C - C_V - R)pdV + (C - C_V)Vdp = 0 \quad / pV$$

$$C_p = C_V + R$$

$$(C - C_p) \frac{dV}{V} + (C - C_V) \frac{dp}{p} = 0 \quad / (C - C_V)$$

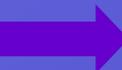
$$\left(\frac{C - C_p}{C - C_V} \right) \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0$$

$$n \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0$$

Это уравнение отличается от уравнения адиабаты тем, что вместо постоянной величины γ при dV/V стоит постоянная величина n .

Уравнение политропы $pV^n = \text{const.}$ (n - показатель политропы).

$$n = \frac{C - C_p}{C - C_V}$$



Теплоемкость C при политропическом процессе

$$C = \frac{nC_V - C_p}{n - 1}$$

Все рассмотренные ранее процессы являются политропическими. Для изобарического и изохорического процессов это очевидно, поскольку C_p и C_V — постоянные величины.

Процесс	n	C
Изобарический	0	C_p
Изотермический	1	∞
Адиабатический	γ	0
Изохорический	∞	C_V



Для теплоемкости при изотермическом процессе формула дает значение, равное бесконечности: $C_T = \infty$.

Это согласуется с тем, что сообщение телу количества теплоты $d'Q \neq 0$ не приводит к изменению температуры: $dT = 0$.

Теплоемкость при адиабатическом процессе: $C_Q = 0$.

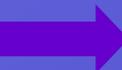
Такое значение теплоемкости обусловлено тем, что $d'Q = 0$, а $dT \neq 0$.

Найдем работу газа при политропическом процессе. Уравнение политропы идеального газа можно написать так

$$pV^n = p_1V_1^n = p_2V_2^n$$

$$p = p_1V_1^n / V^n$$

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p_1V_1^n \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^n}$$



Рассмотрим сначала случай $n \neq 1$

$$\int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^n} = \frac{1}{1-n} \frac{1}{V^{n-1}} \Big|_{V_1}^{V_2} = \frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{V_1^{n-1}} - \frac{1}{V_2^{n-1}} \right)$$

Подставляем в работу

$$A_{12} = p_1 V_1^n \frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{V_1^{n-1}} - \frac{1}{V_2^{n-1}} \right) = \frac{p_1 V_1}{n-1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \right]$$

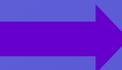
Это выражения дает работу, совершаемую идеальным газом при любом политропическом процессе, **кроме изотермического**.

При адиабатическом процессе ($n=\gamma$):

$$A_{12} = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right]$$

При изобарическом процессе ($n=0$):

$$A_{12} = \frac{p_1 V_1}{-1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{-1} \right] = -p_1 V_1 \frac{V_1 - V_2}{V_1} = p(V_2 - V_1)$$



Чтобы вычислить работу идеального газа при изотермическом процессе используем уравнение состояния.

$$p = \frac{m}{VM} RT$$

Работа, совершаемая идеальным газом при изотермическом процессе

$$A_{12} = \frac{m}{M} RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

При изохорическом процессе работа равна нулю, что справедливо для любых тел.



Молекулярная физика 1

<http://www.youtube.com/watch?v=kXT73kEgVKQ&list=PLC380EE9E8F2526AA>