Физические основы термодинамики

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

- с изменением внешних макропараметров системы;

Способ передачи энергии, связанный с изменением внешних макропараметров системы, называется ***работой А***;

- без изменения внешних макропараметров системы.

Способ передачи энергии без изменения внешних макропараметров, но связанный с изменением ***энтропии***, называется ***теплообменом***.

Энтропия

Термодинамическая вероятность W – это количество микросостояний, возможных в пределах данного макросостояния.

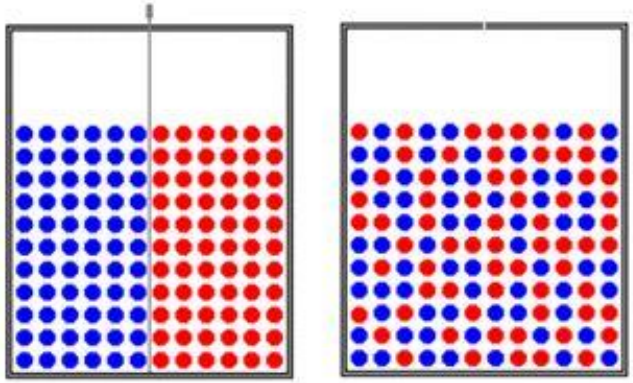
- Согласно Больцману, энтропия S системы и термодинамическая вероятность W связаны между собой следующим образом:

$$S = \kappa \cdot \ln W$$

где к –постоянная Больцмана

$$k = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23}\ \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$$

- Таким образом, **энтропия определяется логарифмом числа микросостояний**, с помощью которых может быть реализовано данное макросостояние. Следовательно, энтропия может рассматриваться как мера вероятности состояния термодинамической системы.



Расчет энтропии

Термодинамическое определение энтропии:

$$\mathrm{d}S = \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T}$$

Энтропия каждого состояния системы относительно какого-либо выбранного состояния определяется:

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{обр}}}{T}$$

Энтропия – функция состояния.

Поэтому можно рассчитать изменение энтропии между начальным и конечным состоянием системы.

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T}$$

Работа *A* и количество теплоты *Q*

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 (Дж), но не являются видами энергии, а представляют собой два различных способа передачи энергии и **характеризуют процесс энергообмена между системами.**

Работа *A* и количество теплоты *Q*

Затрачиваемая работа (***A***) может пойти на увеличение любого вида энергии;

***A* и *Q* –** имеют размерность энергии – Джоуль (Дж), но не являются видами энергии, а представляют собой два различных способа передачи энергии и **характеризуют процесс энергообмена между системами.**

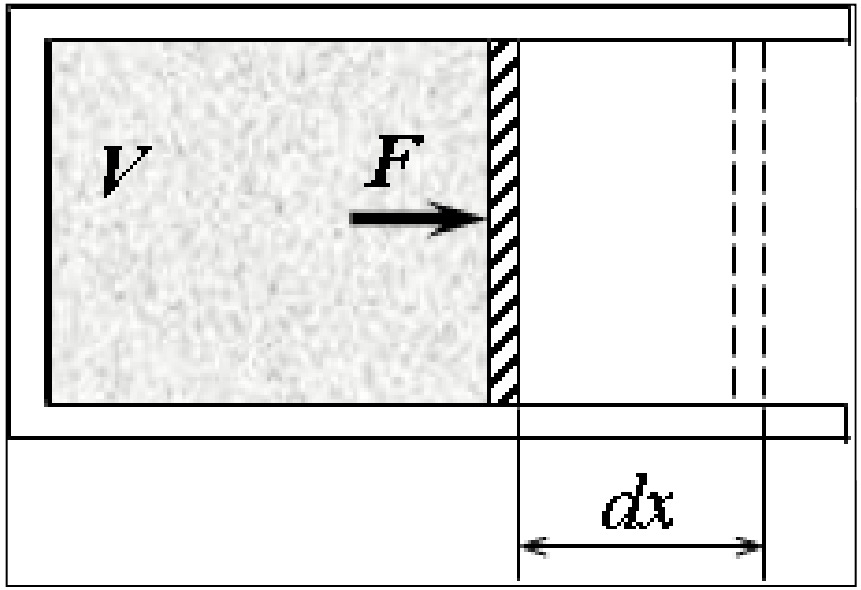
Принято считать, что ***A* > 0**, если она совершается системой над внешними телами;

***Q* > 0**, если энергия передается системе.

Работа *A*

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

$$\delta A = Fdx = \frac{F}{S}dxS = PdV$$



S – площадь поршня;

P – давление газа в сосуде;

dV=*Sdx* – изменение объема сосуда при перемещении поршня *dx*.

Работа *A* и количество теплоты *Q*

Величины δA и δQ 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 *U*

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:

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

Внутренняя энергия *U*

Внутренняя энергия (U) – однозначная функция состояния термодинамической системы: изменение внутренней энергии ΔU 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:

$$dU = \frac{m}{\mu}\frac{i}{2}RdT$$

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

Первое начало термодинамики

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

Количество теплоты, полученное системой, идёт на изменение её внутренней энергии и совершение работы против внешних сил.

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

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

Теплоемкость

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

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

Размерность теплоемкости: [*C*] = Дж/К.

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

[*c*] = Дж/кг·К.

Молярная теплоемкость

Для газов удобно пользоваться ***молярной теплоемкостью*** c_μ – 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.

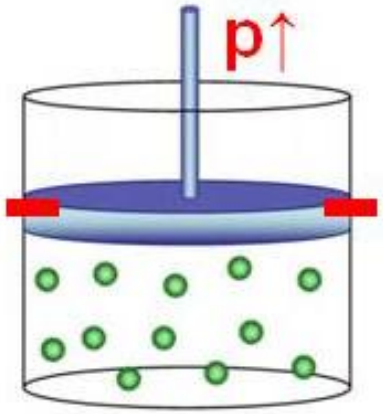
Молярная теплоемкость при постоянном объеме (изохорическая)

При нагревании одного моля идеального газа при постоянном объёме:

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

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

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



Следовательно, $\boldsymbol{C_P > C_V}$.

Внутренняя энергия

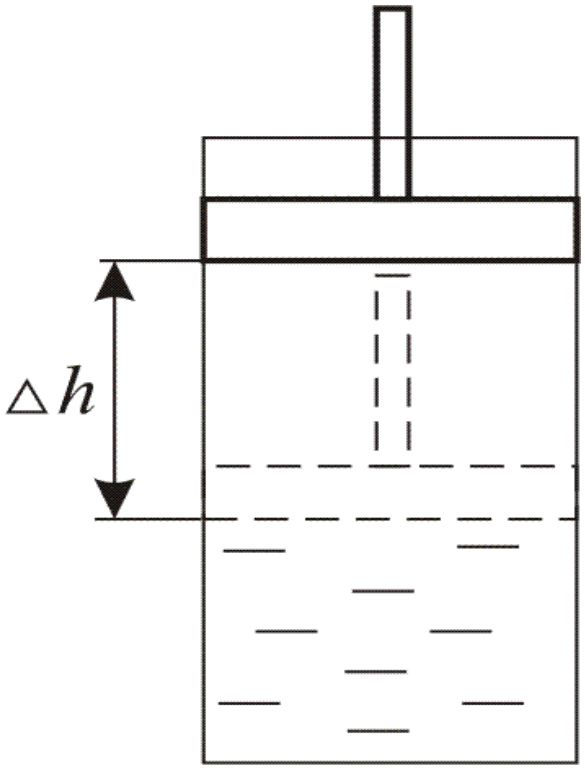
$$U_{\mu} = \int_0^T C_V dT = C_V T \qquad U = C_V \cdot T.$$

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:

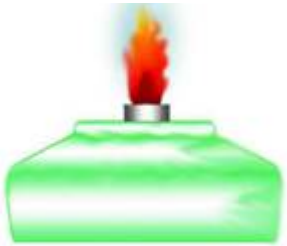
$$U = \frac{m}{\mu} C_V T$$

Молярная теплоемкость при постоянном давлении (изобарическая)



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

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



$$C_P = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{dU_\mu + \delta A}{dT}.$$

Молярная теплоемкость при постоянном давлении

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

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

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

Из основного уравнения МКТ имеем:

$$PV_\mu = RT \quad \Rightarrow \quad C_p = C_V + R$$

Уравнение Майера

$$C_P = C_V + R.$$

- ***уравнение Майера для одного моля газа***

Используя это соотношение, Роберт Майер в 1842 г. вычислил механический эквивалент теплоты: 1 кал = 4,19 Дж.

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

Применение первого начала термодинамики к изопроцессам

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

► ***Изотермический процесс*** – процесс, происходящий в физической системе при постоянной температуре (T = const).

В идеальном газе при изотермическом процессе произведение давления на объем постоянно – *закон Бойля – Мариотта*:

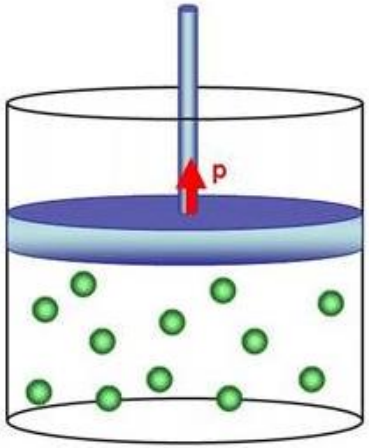
$$PV = const \text{ при } T = const.$$

Изотермический процесс

При изотермическом процессе внутренняя энергия газа не изменяется, поэтому все подводимое тепло идет на совершение газом работы:

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

$$\Delta Q = \Delta A$$



Если T = const, то при V↓ p↑, и наоборот V↑ p↓

Изохорический процесс

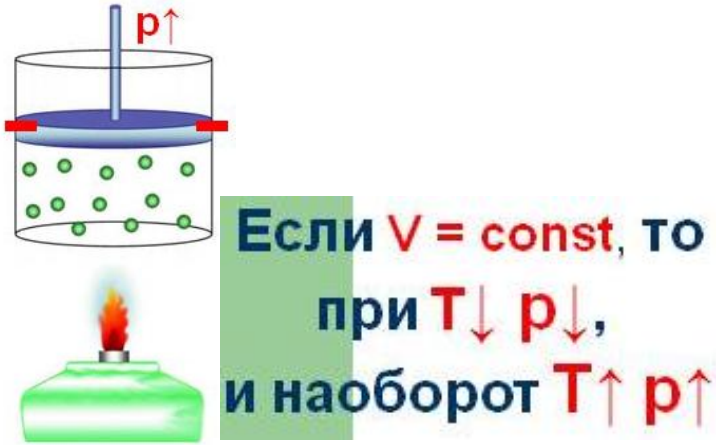
► ***Изохорический процесс*** – процесс, происходящий в физической системе при постоянном объеме (V = const).

$$P/T = const \text{ при } V = const$$

- закон Шарля

При изохорическом процессе механическая работа газом не совершается.

$$\Delta Q = \Delta U$$



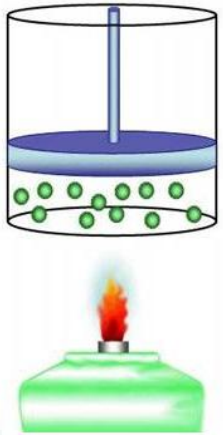
Изобарический процесс

► ***Изобарический процесс*** – процесс, происходящий в физической системе при постоянном давлении (P = const).

$$V/T = const \text{ при } P = const$$

- закон Гей-Люссака

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



Если p = const, то при T↓ V↓, и наоборот T↑ V↑

Адиабатный процесс

► ***Адиабатный процесс*** – процесс, происходящий в физической системе без теплообмена с окружающей средой ($Q = 0$).

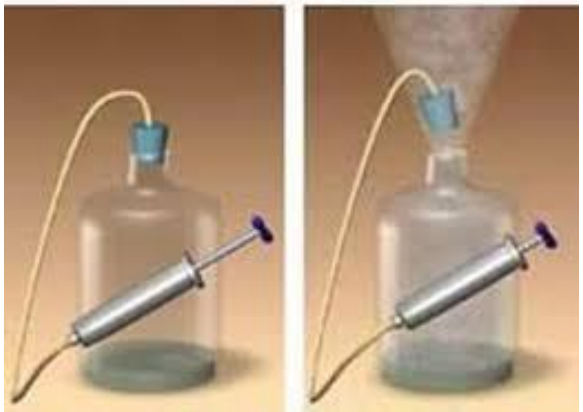
$$PV^{\gamma} = const$$

уравнение Пуассона.

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

γ – показатель адиабаты.

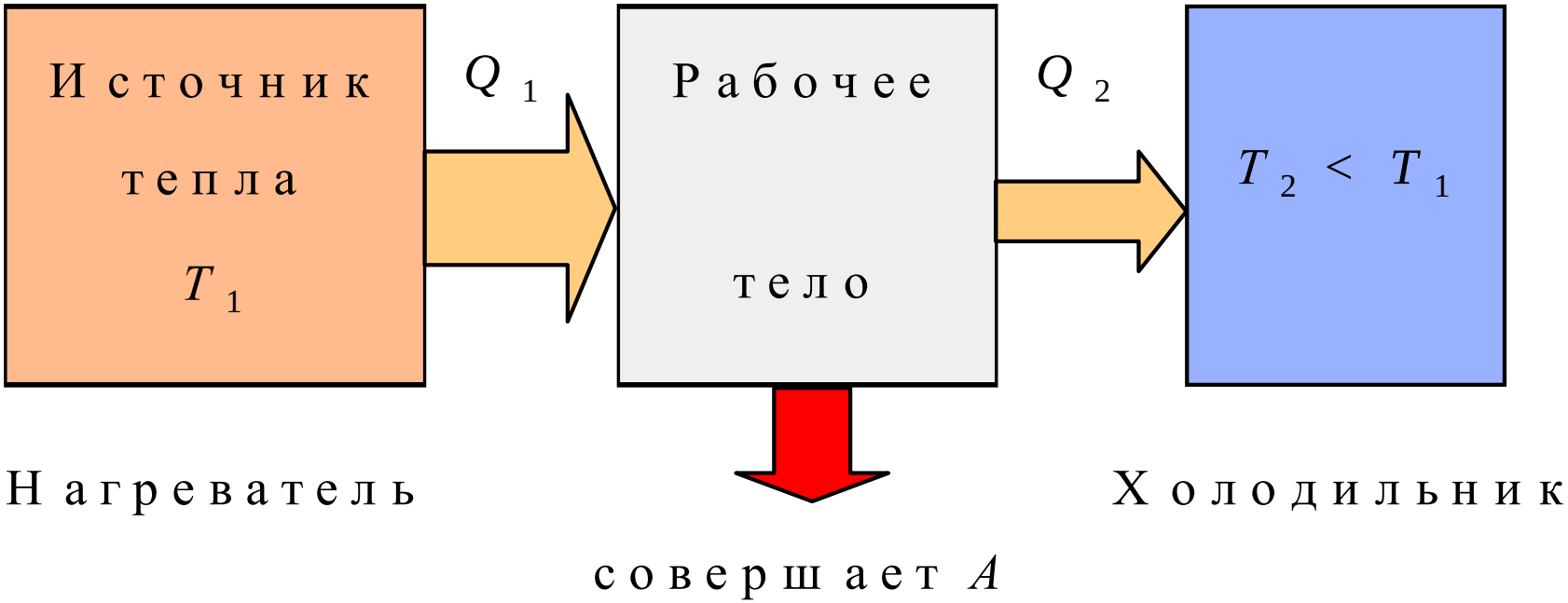
$$A = -\Delta U$$



I начало термодинамики – закон сохранения и превращения энергии в тепловых процессах.

I начало термодинамики не указывает направление протекания процесса, поэтому его недостаточно для описания термодинамических процессов. Это и определяет *неполноценность I начала термодинамики.*

Принцип работы тепловых машин



От нагревателя отбирается теплота Q_1, которая расходуется на совершение работы A и нагрев холодильника – холодильнику передаётся теплота Q_2.

Второе начало термодинамики

- *вечный двигатель второго рода* невозможен – формулировка Томсона.

- *вечный двигатель второго рода* – периодически действующий двигатель, совершающий работу только за счёт охлаждения источника тепла – формулировка Освальда

Его к.п.д. $\eta = 1$, т.е. это двигатель, работающий только за счёт получения тепла извне.

Второе начало термодинамики

- Томсон: невозможен круговой процесс, единственным результатом которого было бы производство работы за счёт охлаждения теплового резервуара (источника тепла, нагревателя).
- Клаузиус: теплота не может самопроизвольно переходить от тела, менее нагретого, к телу, более нагретому.

Но если процесс не самопроизвольный, сопровождается изменениями в окружающей среде, то это возможно, что, например, осуществляется за счёт работы машины в холодильнике.

Второе начало термодинамики

Энтропия

Для обратимых (квазистатических, равновесных) процессов

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \qquad S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

Важнейшее свойство энтропии:

Энтропия замкнутой (теплоизолированной, внешние силы не совершают работу) макросистемы не уменьшается – она либо возрастает, либо остаётся постоянной.

В замкнутых системах: $\Delta S \geq 0$

Ещё одна формулировка 2-го начала

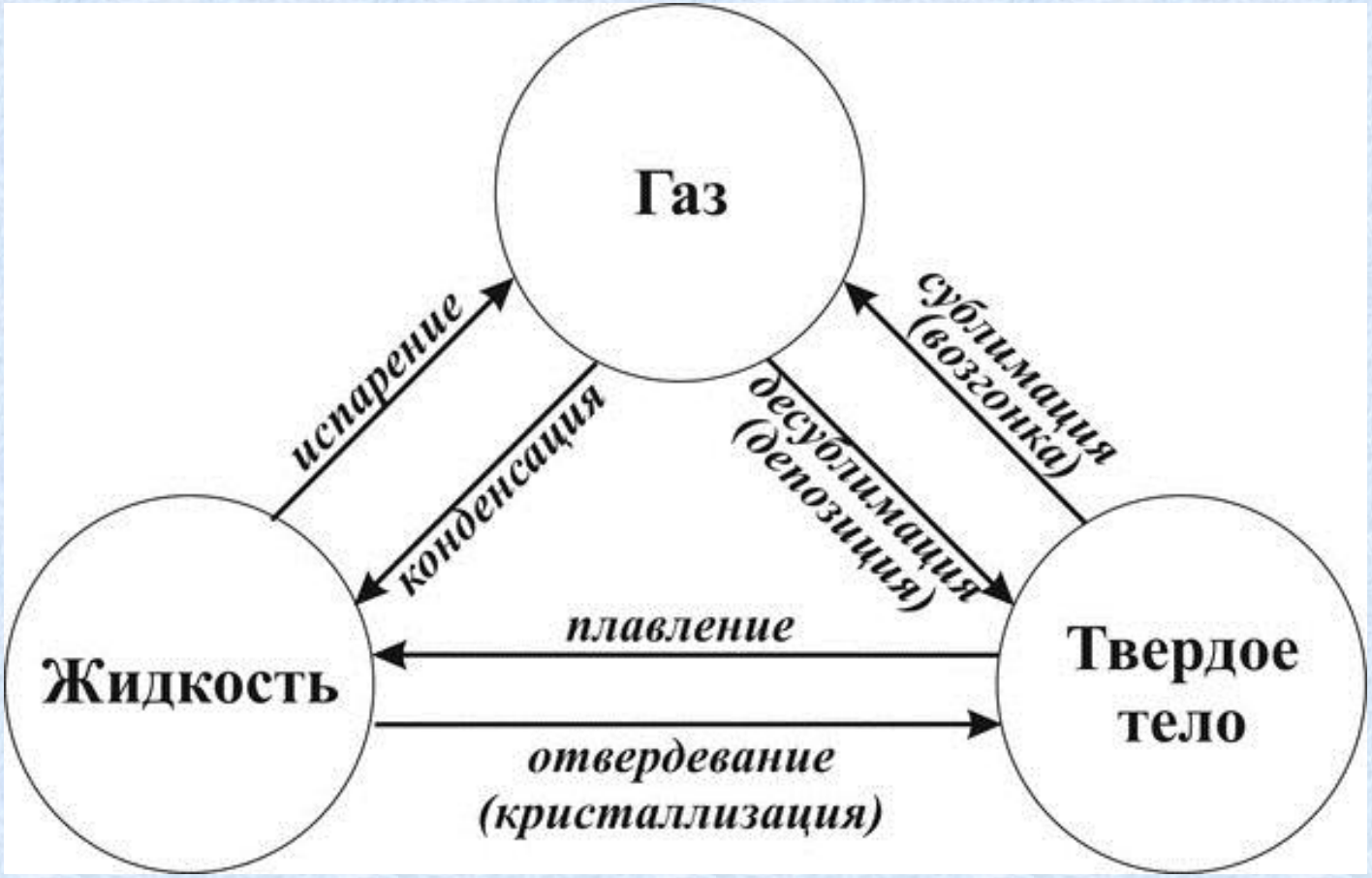
В случае обратимых процессов энтропия замкнутой макросистемы не меняется $\Delta S = 0$

В случае необратимых процессов энтропия замкнутой макросистемы возрастает $\Delta S > 0$

Фазовые переходы

Термодинамическая фаза — термодинамически равновесное состояние вещества, качественно отличное по своим свойствам от других равновесных состояний того же вещества (напр., агрегатное состояние вещества).

Фазовый переход— переход вещества из одной термодинамической фазы в другую при изменении внешних условий.



Фазовые переходы

I рода

Испарение, конденсация, плавление кристаллизация, сублимация

II рода

Эффект Кюри (исчезновение ферромагнетизма), сверхпроводимость, сверхтекучесть

Фазовый переход I рода

Переход (например, плавление, кристаллизация), сопровождающийся поглощением или выделением теплоты.

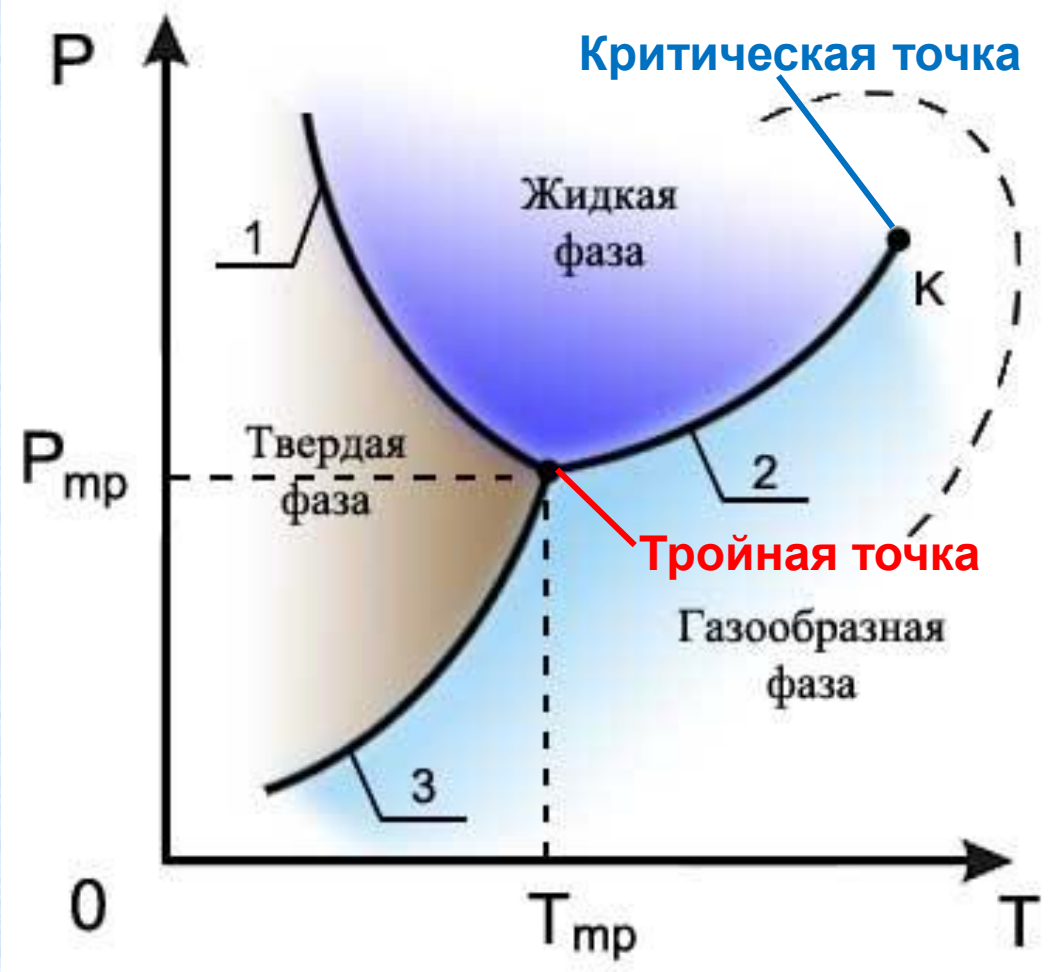
Характеризуется постоянством температуры, изменениями энтропии и объема.

Фазовый переход II рода

Переход, не связанный с поглощением или выделением теплоты и изменением объема.

Характеризуется постоянством объема и энтропии, но скачкообразным изменением теплоемкости.

Фазовая диаграмма

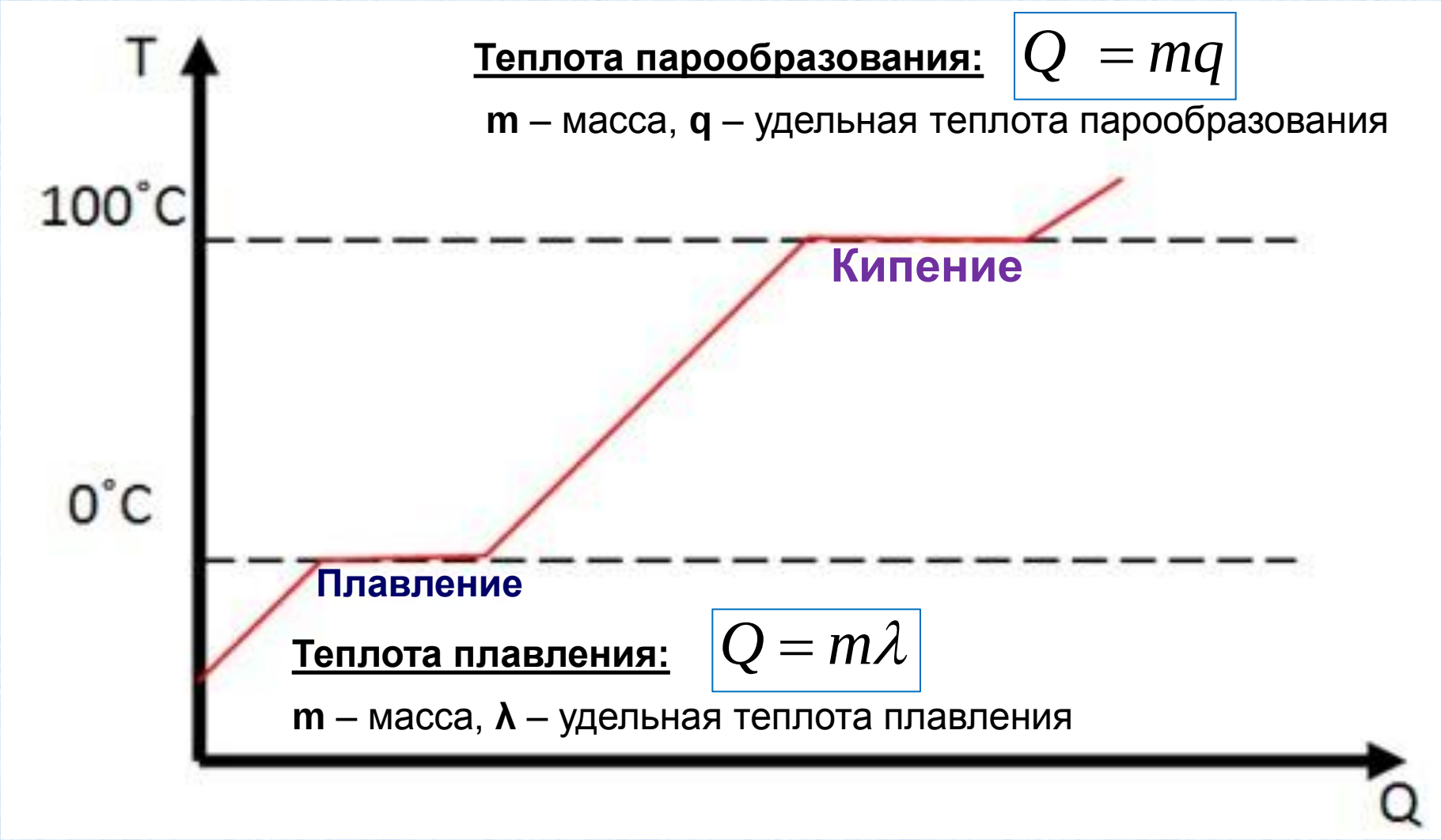


Тройная точка – значение температуры и давления, при которых три фазы находятся в равновесии (для воды $\mathbf{P_{тр}}$ =611,7 Па, $\mathbf{T_{тр}}$ = 273,16 К)

Критическая точка – значение температуры и давления, при которых исчезает граница фаз пар-жидкость (для воды $\mathbf{P_{кр}}$ =72,9 атм, $\mathbf{T_{кр}}$ = 647 К)

1 – кривая плавления
2 – кривая испарения
3 – кривая возгонки

Теплота фазового перехода



Теплота парообразования: $Q = mq$

m – масса, **q** – удельная теплота парообразования

Теплота плавления: $Q = m\lambda$

m – масса, **λ** – удельная теплота плавления