

Классическая термодинамика

Законы термодинамики

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

Равновесные процессы – процессы, при которых скорость изменения термодинамических параметров бесконечно мала, т.е. изменение параметров происходит за бесконечно большие времена.

*Координаты равномерно
распределены по
предоставленному ей
пространству*

- средняя (по времени) концентрация элементов постоянна

*Кинетические энергии
равномерно распределены
по фазовому
пространству*

- равномерное распределение энергии по степеням свободы

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

Равновесное
состояние

Законы термодинамики

Нулевое начало – Принцип «термометра»

Если 2 ТДС А и В независимо друг от друга находятся в тепловом равновесии с системой С, то тогда ТДС А находится в равновесном состоянии с системой В.

Первое начало – Закон сохранения энергии

Феноменологическая формулировка: вечный двигатель первого рода невозможен, т.к. его К.П.Д.

$$\eta = \frac{A}{Q} > 1,$$

A – совершаемая двигателем работа,

Q – сообщённая ему извне энергия.

$$U = E_{\kappa} + E_n + U_{am} + \underbrace{U_{я\phi}}_{const} + U_{эл/маг}$$

энергия ядер и электронов

энергия атомов и молекул внутренняя энергия

Законы термодинамики

Первое начало – Закон сохранения энергии

Для модели идеального газа:

$$pV = \underbrace{\frac{m}{M}}_{1 \text{ моль}} RT = RT,$$

$$U = N \cdot \bar{E}_k = N \frac{3}{2} kT \quad - \text{функция состояния системы}$$

$$dU = \text{const} \cdot dT \Leftrightarrow N = \text{const}$$

При взаимодействии ТДС с внешней средой

$$\Delta U = U_2 - U_1,$$

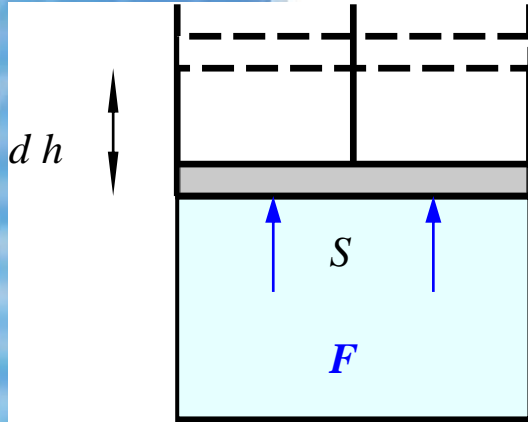
$$U = \frac{i}{2} \frac{m}{M} RT \Rightarrow \quad \Delta U = \frac{i}{2} \frac{m}{M} R(T_2 - T_1).$$

При этом возможны два способа передачи энергии:

- 1) процесс совершения работы,
- 2) теплопередача (теплопроводность, конвекция, излучение).

Законы термодинамики

Первое начало – Закон сохранения энергии



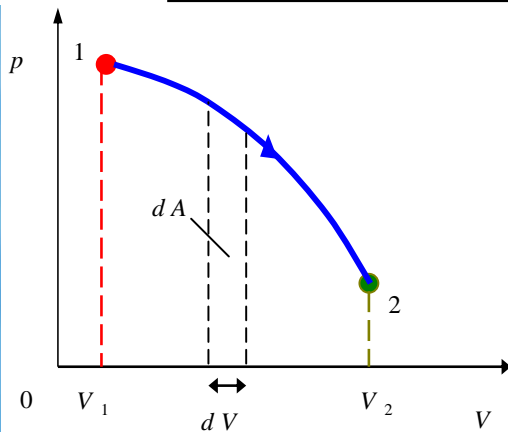
Если система совершает работу против действия внешних сил, то эта работа положительная.

$$A > 0. \quad dA = Fdh = pSdh = pdV$$

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

Макроскопическая работа – это мера изменения внутренней энергии системы в процессе совершения работы.

Работа является функцией процесса, но не является функцией состояния.



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

Тепло, подводимое к системе, расходуется на увеличение её внутренней энергии и совершение работы против действия внешних сил

Законы термодинамики

Первое начало – Закон сохранения энергии

I н. т/д – частный случай всеобщего (фундаментального) закона сохранения энергии:

$$\sum E_i = const,$$

полная энергия замкнутой системы может изменяться только качественно, количественно оставаясь неизменной.

Внутреннюю энергию можно изменить двумя способами:

1. Газ находится под поршнем. Вдвигая поршень, совершаем работу. Газ сжимается и нагревается, его внутренняя энергия изменяется – *совершение работы*.
2. Газ находится под поршнем. Пусть поршень закреплён ($V=const$). При подведении тепла к газу его внутренняя энергия меняется – без совершения работы, а только за счёт *подведения к телу тепла*.

Законы термодинамики

В ТДС, в которых происходит не только обмен тепловой энергией, но происходит изменение количества вещества (например- химические реакции) первое начало примет вид:

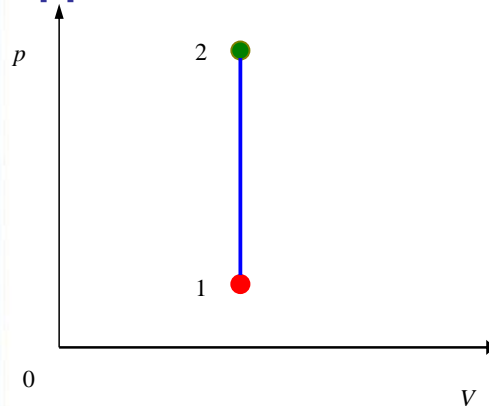
$$dU = \delta Q + \delta A + \mu dN$$

Изменение полной энергии системы в квазистатическом процессе равно количеству теплоты δQ , сообщённому системе, в сумме с изменением энергии, связанной с количеством вещества μdN при химическом потенциале μ , и работы δA , совершённой над системой внешними силами

Применение I начала термодинамики к изопроцессам в идеальном газе

Законы термодинамики

Применение I начала термодинамики к изопроцессам в идеальном газе



1. *Изохорный процесс* $V = \text{const.}$

$$dQ = dU + dA$$

$$dA = p dV \Rightarrow dA = 0$$

$$dQ = dU$$

Система не совершает работу, а полученное тепло идёт на увеличение внутренней энергии.

$c = \frac{dQ}{mdT}$ *Удельная теплоёмкость* равна количеству теплоты, которое необходимо затратить для нагревания 1 кг вещества на 1 K.

$c_V = \frac{dQ}{\nu dT}$ *Молярная теплоёмкость при $V = \text{const.}$* c_V численно равна количеству теплоты, которое необходимо сообщить 1 моль идеального газа при $V = \text{const.}$, чтобы увеличить его температуру на 1 K.

Законы термодинамики

Применение I начала термодинамики к изопроцессам в идеальном газе

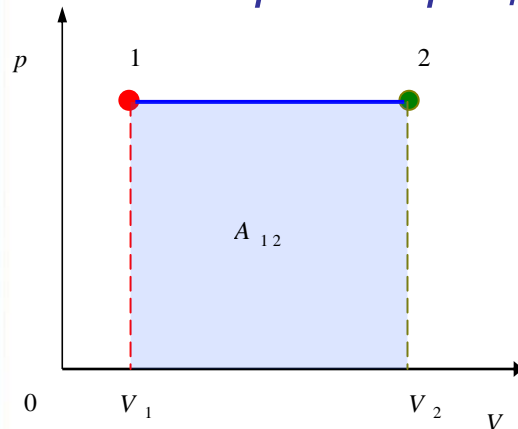
1. *Изохорный процесс* $V = \text{const.}$

$$c_V = \underbrace{\frac{dQ}{dT}}_1 = \frac{dU}{dT}$$

$$U = \frac{i}{2} kT \cdot N_A = \frac{i}{2} RT$$

$$c_V = \frac{i}{2} R \Rightarrow dU = c_V dT$$

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



$$dQ = dU + dA$$

$$dA = p dV \Rightarrow A_{12} = p(V_2 - V_1)$$

$$dQ = c_V dT + p dV$$

Законы термодинамики

Применение I начала термодинамики к изопроцессам в идеальном газе

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

$$pV = RT \Rightarrow d(p \cdot V) = pdV + V \underbrace{dp}_0 = RdT$$

$$pdV = RdT \Rightarrow dQ = c_V dT + RdT$$

Молярная теплоёмкость при $p = \text{const}$

$$c_p = \frac{dQ}{\nu dT} = c_V + R$$

Формула Майера

$c_p > c_V$, т.к. при $p = \text{const}$ подводимое тепло идёт не только на увеличение внутренней энергии (как в случае $V = \text{const}$), но и на совершение работы dA (V увеличивается). Работа может совершаться только за счёт уменьшения внутренней энергии.

Законы термодинамики

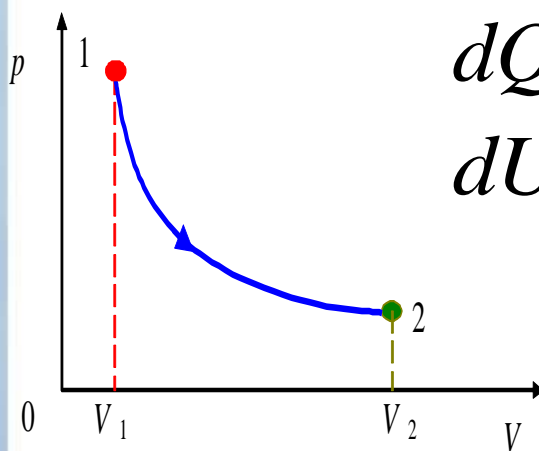
Применение I начала термодинамики к изопроцессам в идеальном газе

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

Молярная теплоёмкость при $p = \text{const}$

$$\left. \begin{aligned} c_p &= c_V + R \\ c_V &= \frac{i}{2} R \end{aligned} \right\} c_p = \frac{i}{2} R + R = \frac{i+2}{2} R$$

3. Изотермический процесс $T = \text{const}$



$$\left. \begin{aligned} dQ &= dU + dA \\ dU &= c_V dT = 0 \\ dT &= 0 \end{aligned} \right\}$$

$$dQ = dA$$

ТДС способна совершать работу, только при получении тепла из вне

Законы термодинамики

Применение I начала термодинамики к изопроцессам в идеальном газе

3. Изотермический процесс $T = \text{const}$

$$\left. \begin{aligned} dA = pdV \Rightarrow A_{12} &= \int_{V_1}^{V_2} pdV \\ pV = RT \Rightarrow p &= \frac{RT}{V} \end{aligned} \right\} A_{12} = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Молярная теплоёмкость при $T = \text{const}$:

$$c_T = \frac{dQ}{\underbrace{\nu dT}_0} = \pm \infty$$

Законы термодинамики

Применение I начала термодинамики к изопроцессам в идеальном газе

4. Адиабатный процесс

Происходит без теплообмена с окружающей средой (все быстропотекающие процессы).

$$\left. \begin{aligned} dQ &= dU + dA \\ dQ &= 0 \end{aligned} \right\} \begin{aligned} dA &= -dU \\ dA &= pdV; dU = c_V dT \end{aligned}$$

$$pdV = -c_V dT$$

$$RT \frac{dV}{V} = -c_V dT \Rightarrow R \frac{dV}{V} = -c_V \frac{dT}{T}, \quad R = c_p - c_V$$

$$(c_p - c_V) \frac{dV}{V} + c_V \frac{dT}{T} = 0 \Rightarrow \left(\frac{c_p}{c_V} - 1 \right) \frac{dV}{V} + \frac{dT}{T} = 0$$

$\underbrace{\frac{c_p}{c_V}}_{\gamma}$ — показатель адиабаты

Законы термодинамики

Применение I начала термодинамики к изопроцессам в идеальном газе

4. Адиабатный процесс

$$(\gamma - 1) \frac{dV}{V} + \frac{dT}{T} = 0 \rightarrow \int \rightarrow (\gamma - 1) \ln V + \ln T = \text{const}$$

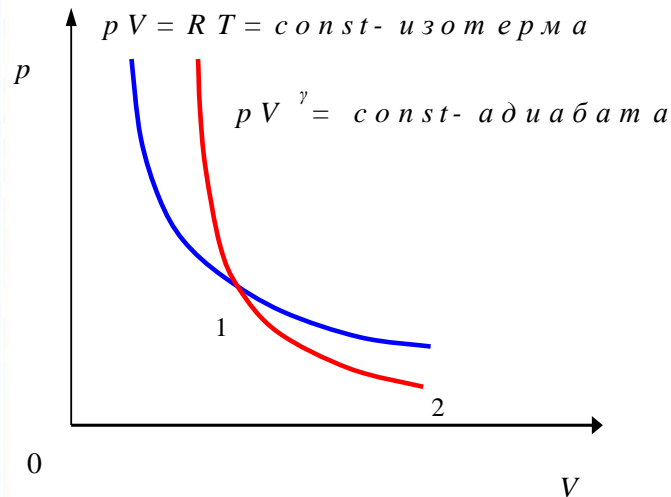
$$T \cdot V^{\gamma-1} = \text{const} \quad \nu = 1 \Rightarrow pV = RT \Rightarrow T = \frac{pV}{R}$$

$$\frac{pV}{R} \cdot V^{\gamma-1} = \text{const} \Rightarrow pV^{\gamma} = \text{const}$$

уравнение Пуассона.

Законы термодинамики

Применение I начала термодинамики к изопроцессам в идеальном газе



Изотерма: $p \sim \frac{1}{V}$

Адиабата:

$$p \sim \frac{1}{V^\gamma}, \quad \gamma = \frac{c_p}{c_V} > 1, \quad c_p > c_V$$

$$\gamma = \frac{c_p}{c_V} = \frac{\frac{i+2}{2}R}{\frac{i}{2}R} = \frac{i+2}{i}$$

При адиабатическом расширении (процесс $1 \rightarrow 2$) работа, совершаемая газом, меньше работы, совершаемой при изотермическом расширении, т.к. при адиабатическом расширении происходит охлаждение газа, а при изотермическом T поддерживается постоянной за счёт притока dQ извне.

Законы термодинамики

Применение I начала термодинамики к изопроцессам в идеальном газе

5. Политропический процесс

процесс, протекающий при постоянной теплоёмкости, $c = \text{const}$.

$$pV^n = \text{const}, \quad n = \frac{c - c_p}{c - c_v} \text{ — показатель политропы}$$

Все изопроцессы являются частным случаем политропического процесса:

$$pV^\gamma = \text{const}, n = \gamma \text{ — адиабата}$$

$$pV = \text{const}, n = 1 \text{ — изотерма}$$

$$p = \text{const}, n = 0 \text{ — изобара}$$

$$pV^n = \text{const}, p^{1/n}V = \text{const}, n = \pm\infty$$

$$\Rightarrow V = \text{const} \text{ — изохора}$$

Законы термодинамики

Применение I начала термодинамики к изопроцессам в идеальном газе

Выводы из теории теплоёмкости:

1. Молярная теплоемкость газа определяется только числом степеней свободы его молекул и значением универсальной газовой постоянной R .
2. Газы, молекулы которых построены из одинакового числа атомов, должны иметь одинаковые молярные теплоемкости. Например, молекулы газов O_2 , N_2 , H_2 имеют число степеней свободы $i = 5$, следовательно, C_p и C_v для них одинаковы.
3. Молярные теплоемкости C_p и C_v не зависят от температуры.

Спасибо за внимание!

