

ЛЕКЦИЯ № 12

6. Внутренняя энергия.

Количество теплоты. Работа газа при расширении

Полная энергия системы частиц складывается из энергии движения системы W_k , потенциальной энергии взаимодействия системы W_p в потенциальном поле и внутренней энергии системы $W_{\text{вн}}$:

$$W = W_k + W_p + W_{\text{вн}}$$

где $W_{\text{вн}} = \sum (W_{k_{0i}} + W_{p_i})$ – внутренняя энергия системы частиц – сумма кинетических и потенциальных энергий всех частиц системы.

Для идеального газа $W_{p_i} = 0$, тогда

$$W_{\text{вн}} = \sum W_{k_{0i}} = N \cdot \frac{i}{2} k_B T$$

$$\boxed{W_{\text{вн}} = \frac{i}{2} \nu R T = \frac{i}{2} \frac{m}{M} R T} \quad [W_{\text{вн}}] = \text{Дж} \quad (12-1)$$

Изменение внутренней энергии:

$$\boxed{\Delta W_{\text{вн}} = \frac{i}{2} \frac{m}{M} R \Delta T = \frac{i}{2} \frac{m}{M} R (T_{\text{к}} - T_{\text{н}})} \quad (12-2)$$

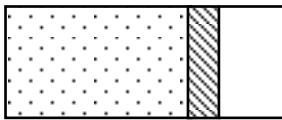
Для $T = \text{const}$

$$\Delta W_{\text{вн}} = 0, \quad W_{\text{вн}} = \text{const}.$$

Как можно изменить внутреннюю энергию системы частиц?

1) Путем подведения к системе или отведения от нее количества тепла Q , $[Q] = \text{Дж}$.

2) Путем совершения механической работы.



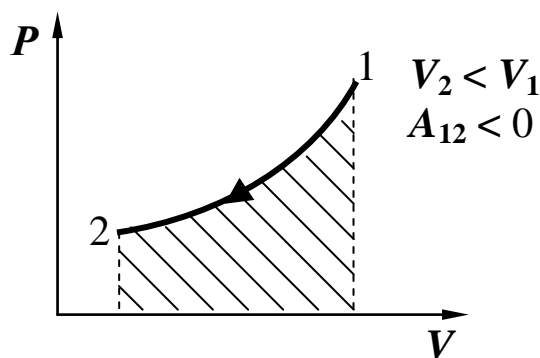
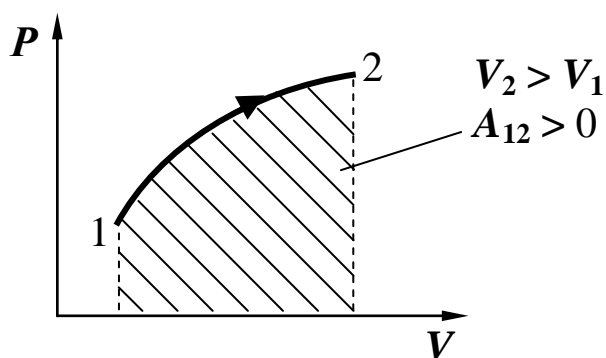
$$\delta A = F dx = P S dx = P dV$$

$$\boxed{\delta A = P dV}$$

$$(12-3)$$

Полная работа $A = \int \delta A = \int P dV$

Если термодинамический процесс изображен на P - V -диаграмме, то площадь под кривой этого процесса численно равна работе, произведенной газом в этом процессе.



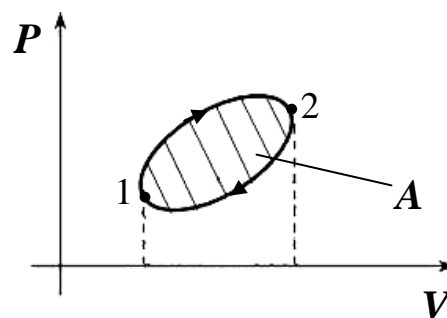
A – работа газа по изменению объема против внешних сил;

A' – работа внешних сил над газом

$$A = -A'$$

Для замкнутого кругового процесса:

$$A = \oint P dV$$



Изопроцессы:

$$1) V = \text{const} \quad A_V = 0$$

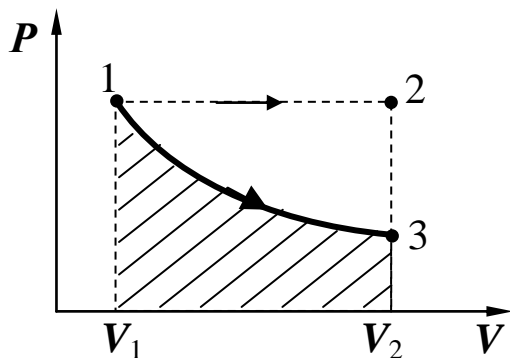
Т.к. в изохорном процессе $A_V = 0$, тогда изменить внутреннюю энергию газа можно только за счет теплообмена. Тогда, количество тепла Q – это количественная мера изменения внутренней энергии газа в изохорном процессе.

$$2) P = \text{const} \quad A_p = P\Delta V = P(V_2 - V_1) \quad (12-4)$$

$$P\Delta V = \nu R\Delta T \rightarrow A_p = \nu R(T_2 - T_1)$$

$$\Delta W_{\text{вн}} = \frac{i}{2} P\Delta V = \frac{i}{2} A_p$$

$$3) T = \text{const} \quad A_T = \int P dV = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu RT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (12-5)$$



$$A_p > A_T, A_V = 0$$

7. Первый закон (первое начало) термодинамики

Итак, изменить внутреннюю энергию частиц можно либо подводя (отводя) к системе тепло, либо совершая над системой работу. Тогда в соответствии с законом сохранения энергии можно записать:

$$\boxed{\delta Q = dW_{\text{вн}} + \delta A} \quad \text{или} \quad \boxed{Q = \Delta W_{\text{вн}} + A} \quad (12-6)$$

– количество тепла, подведенное к системе частиц, расходуется на изменение внутренней энергии системы и на совершение системой механической работы по изменению объема против внешних сил. Это определение называют первым законом (первым началом) термодинамики.

Если $\delta Q > 0$, то $dW_{\text{вн}} > 0 (T_2 > T_1)$ и $\delta A > 0 (V_2 > V_1)$,
а если $\delta Q < 0$, то $dW_{\text{вн}} < 0 (T_2 < T_1)$ и $\delta A < 0 (V_2 < V_1)$.

Формулировка 1-го закона термодинамики в различных изопроцессах:

1) $V = \text{const}$	$A_V = 0$	$Q = \Delta W_{\text{вн}}$	
2) $P = \text{const}$	—	$Q = \Delta W_{\text{вн}} + A_p$	сварка !
3) $T = \text{const}$	$\Delta W_{\text{вн}} = 0$	$Q = A_T$	

8. Адиабатный процесс

Адиабатный процесс – процесс изменения термодинамических параметров без теплообмена системы с окружающей средой (тепло не подводится к системе и не отводится от системы).

Любой быстропротекающий процесс \equiv адиабатный процесс.

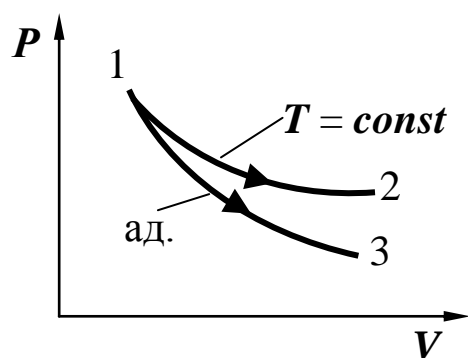
$$Q = 0 \quad \boxed{A_{\text{ад}} = -\Delta W_{\text{вн}}} \quad (12-7)$$

т.е., чтобы газ совершил положительную работу ($A > 0$), он должен охладиться ($\Delta W_{\text{вн}} < 0, T_2 < T_1$).

Уравнение адиабатного процесса (уравнение Пуассона):

$$PV^\gamma = \text{const}, \quad (12-8)$$

где $\gamma = \frac{i+2}{i}$ – постоянная адиабатного процесса.



(«адиабата всегда идет круче изотермы»!)

$$A_{\text{ад}} < A_T$$

Шампанское !

$$\boxed{TV^{\gamma-1} = \text{const}}, \quad \boxed{PT^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} = \text{const}} \quad (12-9)$$

Демонстрация №15: Адиабатическое расширение газов.

Вывод уравнения адиабатического процесса (зависимость $P = f(V)$)

$$\delta Q = dW_{\text{вн}} + \delta A$$

$$0 = \frac{i}{2} \nu R dT + P dV$$

Из уравнения Клапейрона-Менделеева $PV = \nu RT \rightarrow PdV + VdP = \nu R dT$

$$0 = \left(\frac{i}{2} + 1 \right) P dV + \frac{i}{2} V dP$$

$$0 = \left(\frac{i}{2} + 1 \right) \frac{dV}{V} + \frac{i}{2} \frac{dP}{P} \quad \rightarrow \quad 0 = \frac{i+2}{i} \cdot \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P}$$

$$\gamma = \frac{i+2}{i} - \text{постоянная адиабатного процесса}$$

$$\ln P + \gamma \ln V = \text{const} \quad \rightarrow \quad \boxed{PV^\gamma = \text{const}}.$$

9. Теплоемкость

Все вещества при подведении к ним тепла нагреваются. Но разные вещества нагреваются по-разному \rightarrow они отличаются теплоемкостью!

Теплоемкость вещества – это физическая скалярная величина, равная количеству тепла, которое нужно подвести ко всей системе частиц вещества, чтобы изменить его температуру на один градус:

$$C = \frac{\delta Q}{dT}, \quad [C] = \text{Дж/К}, \quad (12-10)$$

$$Q = \int_1^2 C dT \quad (12-10a)$$

Для сравнения теплоемкостей разных веществ необходимо брать либо одинаковую массу, либо одинаковое количество вещества. Тогда используют понятия: удельная и молярная теплоемкости.

Удельная теплоемкость вещества – это физическая скалярная величина, равная количеству тепла, которое нужно подвести к 1 кг вещества, чтобы изменить его температуру на один градус:

$$c_m = \frac{\delta Q}{m dT}, \quad [c_m] = \text{Дж/кг} \cdot \text{К}, \quad (12-11)$$

$$Q = \int_1^2 m c_m dT, \quad (12-11a)$$

$$\text{при } c_m = \text{const} \quad Q = m c_m \Delta T \quad (12-11b)$$

Молярная теплоемкость вещества – это физическая скалярная величина, равная количеству тепла, которое нужно подвести к 1 молю вещества, чтобы изменить его температуру на один градус:

$$c_v = \frac{\delta Q}{\nu dT}, \quad [c_v] = \text{Дж/моль} \cdot \text{К}, \quad (12-12)$$

$$Q = \int_1^2 \nu c_v dT \quad (12-12a)$$

Между C , c_m и c_v существует взаимосвязь:

$$C = mc_m = \nu c_v,$$

$$c_v = Mc_m.$$

Для твердого и жидкого веществ при изменении T можно считать, что $V \approx \text{const}$, тогда $\delta a_v = 0$ и значит $\delta Q = dW_{\text{вн}}$. Поэтому теплоемкость твердых и жидких веществ в широком интервале температур остается постоянной (можно найти в таблицах).

А вот для газов в разных изопроцессах нужно подводить разное количество тепла, значит и теплоемкость одного и того же газа в разных изопроцессах разная.

Изопроцессы:

- 1) Адиабатный $Q = 0$ $C_{\text{ад}} = 0$
- 2) Изотермический $T = \text{const}$ $C_T = \infty$
- 3) Изохорный $V = \text{const}$

$$C_V = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{dW_{\text{вн}}}{dT}$$

$$C_V = \frac{i}{2} \nu R, \quad c_{V_m} = \frac{i}{2} \frac{R}{M}, \quad c_{V_\nu} = \frac{i}{2} R \quad (12-13)$$

- 4) Изобарный $P = \text{const}$

$$C_P = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{dW_{\text{вн}} + \delta A}{dT} > C_V = \frac{dW_{\text{вн}}}{dT}$$

$$C_P > C_V \text{ всегда!}$$

т. к. для нагрева в изобарном процессе тепла нужно подводить больше на величину работы, чем в изохорном!

$$C_P = \left(\frac{i}{2} + 1\right) \nu R, \quad c_{Pm} = \left(\frac{i}{2} + 1\right) \frac{R}{M}, \quad c_{P_v} = \left(\frac{i}{2} + 1\right) R \quad (12-14)$$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{i+2}{i} \quad (12-15)$$

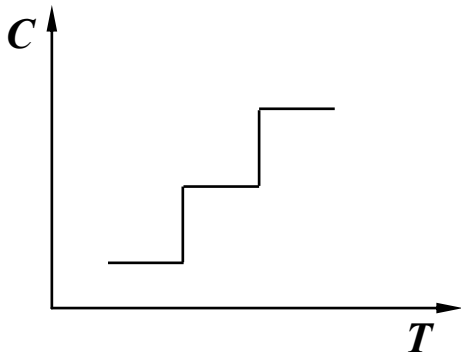
– постоянная адиабаты.

Из уравнений (12-13) и (12-14) можно записать:

$$C_P - C_V = \nu R; \quad C_{m_p} - C_{m_v} = \frac{R}{M}; \quad C_{\nu_p} - C_{\nu_v} = R \quad (12-16)$$

– уравнения Майера.

Из формул (12-13) и (12-14) не следует зависимость C от T . Но для газов экспериментально фиксируется такая зависимость $C = f(T)$.

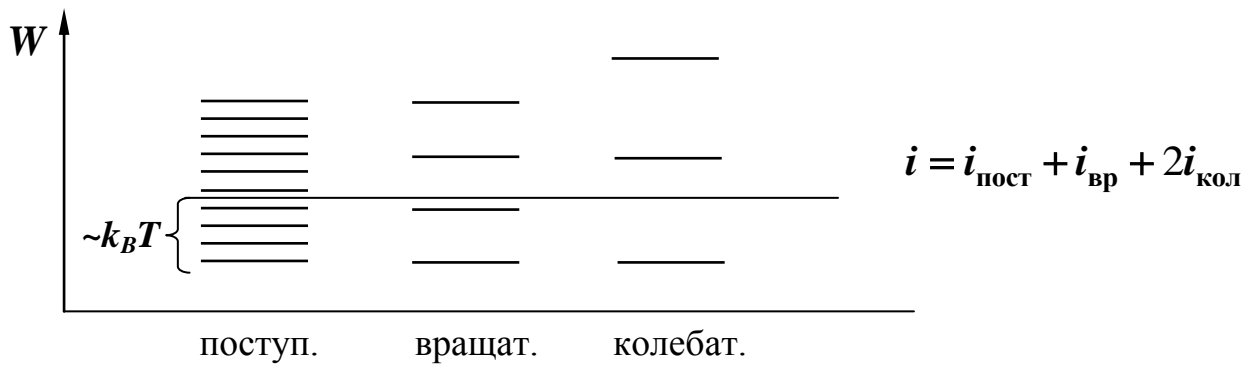


Классическая физика объяснить такую зависимость не смогла!

Ответ был получен только в квантовой физике!

В формулы для теплоемкостей газов C_V и C_P входит число степеней свободы молекул i , которая, как оказалось, и зависит от температуры $i = f(T)$.

Энергия несвободных частиц (а любой сосуд, занимаемый молекулами газа, является потенциальной ямой, из которой молекулы самостоятельно выбраться не могут) не может быть любой, она квантуется, т. е. принимает дискретный набор значений. С ростом температуры возбуждаются сначала поступательные степени свободы, затем вращательные и позднее колебательные.



10. Приведенная теплота. Энтропия. Вычисление энтропии

В первом законе термодинамики

$$\delta Q = dW_{\text{вн}} + \delta A.$$

$dW_{\text{вн}}$ — полный дифференциал

$$\oint dW_{\text{вн}} = 0.$$

δA — зависит от процесса

$$\oint \delta A \neq 0.$$

δQ — тоже зависит от процесса

$$\oint \delta Q \neq 0.$$

$\frac{\delta Q}{T}$ — ? $\frac{\delta Q}{T}$ — приведенная теплота.

Проверим, не является ли функция $\frac{\delta Q}{T}$ полным дифференциалом.

$$\frac{\delta Q}{T} = \frac{i}{2} \nu R \frac{dT}{T} + \frac{PdV}{T} \quad \rightarrow \quad \text{интегрируем:}$$

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{i}{2} \nu R \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Для замкнутого цикла $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$ ($T_2 = T_1$, $V_2 = V_1$).

Значит под интегралом $\frac{\delta Q}{T}$ — приведенная теплота, является полным дифференциалом некоторой функции, которая определяет данное состояние системы частиц.

Следовательно,

$$\frac{\delta Q}{T} = dS \quad (12-17)$$

где S – функция состояния (термодинамический параметр) системы частиц = энтропия !

Термодинамика не дает определения энтропии, она дает лишь определение изменения энтропии – это физическая величина, равная приведенной теплоте.

$$\frac{\delta Q}{T} \text{ – приведенная теплота.}$$

$$[S] = \text{Дж/К.}$$

Для вычисления конечного изменения энтропии в каком-либо процессе нужно вычислить интеграл от (12-17):

$$\boxed{\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}} \quad (12-18)$$

Если к системе тепло подводится, то $\Delta S > 0$ (энтропия нарастает), а если тепло отводится, то $\Delta S < 0$ (энтропия системы убывает).

$\frac{\delta Q}{T} = dS$ – приведенная теплота характеризует качество («ценность») подведенного тепла. Чем «качественнее» («ценнее») подводимое тепло, тем на большую величину изменится энтропия системы.

Так как δQ в разных процессах разное, тогда и вычисление ΔS производится по разным формулам:

$$1) \delta Q = 0 \quad \Delta S = 0 \quad S = \text{const} \text{ – изоэнтропический процесс.}$$

$$2) T = \text{const} \quad \Delta W_{\text{вн}} = 0 \quad \Delta S_T = \int_1^2 \frac{\delta A}{T} = \int_1^2 \frac{PdV}{T}$$

$$\Delta S_T = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu R \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (12-18a)$$

$$3) V = \text{const} \quad A_V = 0 \quad \Delta S_V = \int_1^2 \frac{dW_{\text{вн}}}{T}$$

$$\Delta S_V = \frac{i}{2} \nu R \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{i}{2} \nu R \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (12-18б)$$

$$4) P = \text{const} \quad \Delta S_P = \int_1^2 \frac{dW_{\text{вн}} + \delta A}{T}$$

$$\Delta S_P = \left(\frac{i}{2} + 1 \right) \nu R \ln \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{i}{2} + 1 \right) \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (12-18в)$$

Фазовые переходы – плавление (кристаллизация), кипение (конденсация) происходят при $T = \text{const}$, тогда

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

– плавление (кристаллизация) – $Q = \pm m \lambda$,

где λ – удельная теплота плавления – количество тепла, которое нужно подвести к 1 кг твердого вещества, чтобы при $T = \text{const}$ превратить его в жидкость, Дж/кг.

– кипение (конденсация) – $Q = \pm m r$,

где r – удельная теплота парообразования – количество тепла, которое нужно подвести к 1 кг жидкости, чтобы при $T = \text{const}$ превратить ее в пар, Дж/кг.

Итак, S – энтропия – это равноправный четвертый термодинамический параметр любой системы частиц

$$(V, P, T, S).$$

$$\boxed{TdS = \frac{i}{2} \nu R dT + P dV} - \quad (12-19)$$

– первый закон термодинамики.

Энтропия – величина аддитивная, значит

$$S = S_1 + S_2 + \dots + S_n$$

и

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \dots + \Delta S_n.$$