

# Элементы термодинамики

*Верецагин Антон Сергеевич*

канд. физ.-мат. наук, старший преподаватель

Кафедра аэрофизики и газовой динамики



2 сентября 2020 г.

Элементы термодинамики. Внутренние и внешние параметры. Закон сохранения энергии. Второе начало термодинамики. Совершенный, нормальный и газ Ван-дер-Ваальса. Изоэнтروпический и изотермический процессы.

## Определение

**Внешними параметрами** называются параметры, определяющие состояние газа только внешними относительно газа телами. (Пример, объем газа, напряжённости полей).

## Определение

**Внешними параметрами** называются параметры, определяющие состояние газа только внешними относительно газа телами. (Пример, объем газа, напряжённости полей).

## Определение

**Внутренними параметрами** называются параметры, определяющие состояние самого газа. (Например, энергия, давление, температура).

## Определение

**Внешними параметрами** называются параметры, определяющие состояние газа только внешними относительно газа телами. (Пример, объем газа, напряжённости полей).

## Определение

**Внутренними параметрами** называются параметры, определяющие состояние самого газа. (Например, энергия, давление, температура).

## Определение

Состояние газа называется **равновесным**, если оно не изменяется во времени, а также отсутствует обмен энергии с внешними телами. Равновесное состояние – состояние, из которого газ не может выйти самопроизвольно. Если газ, находящийся в произвольном состоянии, предоставить самому себе, то через некоторое время (**время релаксации**) он перейдёт в равновесное состояние.



## Работа газа

Работа, совершаемая газом, происходит за счёт изменения внешних параметров  $a_i$

$$\delta W = \sum_i A_i da_i,$$

где  $A_i$  – обобщённые силы.

## Работа газа

Работа, совершаемая газом, происходит за счёт изменения внешних параметров  $a_i$

$$\delta W = \sum_i A_i da_i,$$

где  $A_i$  – обобщённые силы.

## Закон сохранения энергии

Изменение внутренней энергии газа  $E$  (кинетическая энергия движения молекул и потенциальная энергия их взаимодействия) имеет вид

$$dE = \delta Q - \delta W = \delta Q - \sum_i A_i da_i,$$

где  $\delta Q$  – количество сообщённого газу тепла.

## Уравнения состояния

По основной теореме термодинамики в равновесном состоянии газа все внутренние параметры (в качестве которых используются обобщённые силы) являются однозначными функциями внешних параметров и энергии (или температуры  $T$ ) газа

$$A_i = A_i(T, a_1, \dots, a_n), \quad E = E(T, a_1, \dots, a_n).$$



## Уравнения состояния

По основной теореме термодинамики в равновесном состоянии газа все внутренние параметры (в качестве которых используются обобщённые силы) являются однозначными функциями внешних параметров и энергии (или температуры  $T$ ) газа

$$A_i = A_i(T, a_1, \dots, a_n), \quad E = E(T, a_1, \dots, a_n).$$

Представленные соотношения являются **термическими** и **калорическим уравнениями состояния**.

## Основные предположения

- 1) Газ химически и физически однороден.
- 2) Отсутствуют внешние поля (гравитационное, магнитное и др.).
- 3) Единственным внешним параметром газа является объем  $V$ , а обобщенной силой – давление  $p$ .

Из предположений следует, что многообразие термодинамических состояний **двумерно**.

## Основные предположения

- 1) Газ химически и физически однороден.
- 2) Отсутствуют внешние поля (гравитационное, магнитное и др.).
- 3) Единственным внешним параметром газа является объем  $V$ , а обобщенной силой – давление  $p$ .

Из предположений следует, что многообразие термодинамических состояний **двумерно**.

## Закон сохранения энергии

$$d\varepsilon = \delta Q - pdV,$$

где  $V = 1/\rho$  – удельный объем,  $\rho$  – плотность газа,  $\varepsilon$  – удельная внутренняя энергия газа.

## Второе начало термодинамики

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T}(d\varepsilon + pdV),$$

где  $dS$  – полный дифференциал от **энтропии**  $S = S(V, T)$ .

## Второе начало термодинамики

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T}(d\varepsilon + pdV),$$

где  $dS$  – полный дифференциал от **энтропии**  $S = S(V, T)$ .

Таким образом,

$$TdS = d\varepsilon + pdV,$$

для уравнений состояния

$$p = p(V, T), \quad \varepsilon = \varepsilon(V, T), \quad S = S(V, T).$$



## Второе начало термодинамики

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T}(d\varepsilon + pdV),$$

где  $dS$  – полный дифференциал от **энтропии**  $S = S(V, T)$ .

Таким образом,

$$TdS = d\varepsilon + pdV,$$

для уравнений состояния

$$p = p(V, T), \quad \varepsilon = \varepsilon(V, T), \quad S = S(V, T).$$

Второе начало термодинамики налагает на уравнения состояния дополнительное условие, поэтому независимых из них всего **два**.

## Формулы для внутренней энергии

Из второго начала термодинамики следует, что

$$\frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{1}{T} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{1}{T} \frac{\partial \varepsilon}{\partial V} + \frac{p}{T} \right) \quad \text{или} \quad \frac{\partial \varepsilon}{\partial V} = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{p}{T} \right).$$

При заданных уравнениях состояния  $p = p(V, T)$  и  $S = S(V, T)$  внутренняя энергия находится с точностью до константы.

## Формулы для энтропии

Из второго начала термодинамики следует, что

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{1}{T} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} = \frac{c_V}{T}, \quad \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial V} + p \right).$$

При заданных уравнениях состояния  $\varepsilon = \varepsilon(V, T)$  и  $p = p(V, T)$  энтропия находится с точностью до константы, которая исключается с помощью соотношений Нёрста

$$S \rightarrow 0 \quad \text{при} \quad T \rightarrow 0.$$

# Внутренняя энергия и энтропия как термодинамические потенциалы

## Внутренняя энергия

Если  $\varepsilon = \varepsilon(V, S)$ , тогда

$$d\varepsilon = \frac{\partial \varepsilon}{\partial S} dS + \frac{\partial \varepsilon}{\partial V} dV = TdS - pdV \quad \Rightarrow \quad T = \frac{\partial \varepsilon}{\partial S}, \quad p = -\frac{\partial \varepsilon}{\partial V}.$$

# Внутренняя энергия и энтропия как термодинамические потенциалы

## Внутренняя энергия

Если  $\varepsilon = \varepsilon(V, S)$ , тогда

$$d\varepsilon = \frac{\partial \varepsilon}{\partial S} dS + \frac{\partial \varepsilon}{\partial V} dV = TdS - pdV \quad \Rightarrow \quad T = \frac{\partial \varepsilon}{\partial S}, \quad p = -\frac{\partial \varepsilon}{\partial V}.$$

## Энтропия

Если  $S = S(\varepsilon, V)$ , тогда

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial \varepsilon}, \quad \frac{p}{T} = \frac{\partial S}{\partial V}.$$



# Свободная энергия как термодинамический потенциал

## Определение

Пусть определяющими переменными являются  $\rho$  и  $T$ , тогда

$$d(\varepsilon - TS) = -SdT - pdV.$$

Если  $F = \varepsilon - TS$ , тогда

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}, \quad p = -\frac{\partial F}{\partial V}.$$

$F = \varepsilon - TS$  называется свободной энергией.

# Теплосодержание или энтальпия

## Определение

Пусть определяющими переменными являются  $p$  и  $S$ , тогда

$$d(\varepsilon + pV) = TdS + Vdp.$$

Если  $H = \varepsilon + pV$ , тогда

$$T = \frac{\partial H}{\partial S}, \quad V = \frac{\partial H}{\partial p}.$$

$H = \varepsilon + pV$  называется **энтальпией**.

# Термодинамический потенциал Гиббса

## Определение

Пусть определяющими переменными являются  $p$  и  $T$ , тогда

$$d(\varepsilon - TS + pV) = -SdT + Vdp.$$

Если  $G = \varepsilon - TS + pV$ , тогда

$$S = -\frac{\partial G}{\partial T}, \quad V = \frac{\partial G}{\partial p}.$$

$H = \varepsilon - TS + pV$  называется **потенциалом Гиббса**.

# Особенности термодинамических потенциалов

## Вариативность

Внутренняя энергия  $\epsilon$  и энтропия  $S$  определяются с точностью до аддитивной постоянной, а свободная энергия  $F$  и потенциал Гиббса  $G$  определяются с точностью до линейной функции от температуры.

# Особенности термодинамических потенциалов

## Вариативность

Внутренняя энергия  $\varepsilon$  и энтропия  $S$  определяются с точностью до аддитивной постоянной, а свободная энергия  $F$  и потенциал Гиббса  $G$  определяются с точностью до линейной функции от температуры.

## Свойства среды

Термодинамически и механические свойства идеальной двухпараметрической среды полностью определяются заданием одной из функций:  $\varepsilon(V, S)$ ,  $H(p, S)$ ,  $F(V, T)$ ,  $G(p, T)$ . Для пар переменных  $p$  и  $V$ ,  $T$  и  $S$  нет соответствующих потенциалов.



## Удельные теплоёмкости $c_p$ и $c_V$

Удельная теплоёмкость при постоянном давлении

$$\begin{aligned} c_p &= \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \\ &= \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_V + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \end{aligned}$$

## Удельные теплоёмкости $c_p$ и $c_V$

Удельная теплоёмкость при постоянном давлении

$$\begin{aligned} c_p &= \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \\ &= \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_V + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \end{aligned}$$

Удельная теплоёмкость при постоянном объёме

$$c_V = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V.$$

## Удельные теплоёмкости $c_p$ и $c_V$

### Удельная теплоёмкость при постоянном давлении

$$\begin{aligned} c_p &= \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \\ &= \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_V + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \end{aligned}$$

### Удельная теплоёмкость при постоянном объёме

$$c_V = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V.$$

### Разность теплоёмкостей

$$c_p - c_V = \left[ \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial V} \right)_T + p \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left[ \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - 1 \right] \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V.$$

## Гипотеза о локальном термодинамическом равновесии

В дальнейшем при изучении течений газа будем считать, что в каждый момент времени в бесконечно малой окрестности каждой точки пространства газ находится в термодинамически равновесном состоянии и можно ввести понятия

$$p = p(t, \vec{x}), \quad T = T(t, \vec{x}), \quad S = S(t, \vec{x}),$$

удовлетворяющие термическому, калорическому уравнениям состояния и второму закону термодинамики.

## Равновесный процесс

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{T} \left( \frac{d\varepsilon}{dt} + p \frac{dV}{dt} \right) = \frac{1}{T} \frac{dQ}{dt},$$

где  $\frac{dQ}{dt}$  – скорость притока тепла к рассматриваемой порции газа.



## Равновесный процесс

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{T} \left( \frac{d\varepsilon}{dt} + p \frac{dV}{dt} \right) = \frac{1}{T} \frac{dQ}{dt},$$

где  $\frac{dQ}{dt}$  – скорость притока тепла к рассматриваемой порции газа.

Если порция газа теплоизолирована  $dQ = 0$ , тогда равновесный процесс называется **адиабатическим**, для которого

$$\frac{dS}{dt} = 0.$$

## Неравновесный процесс

Для теплоизолированной системы

$$\frac{dS}{dt} \geq 0.$$

## Неравновесный процесс

Для теплоизолированной системы

$$\frac{dS}{dt} \geq 0.$$

Пусть масса тела участвует в неравновесном процессе, обмениваясь теплом с внешними телами, в этом случае второе начало термодинамики требует выполнения условия

$$\frac{dS}{dt} + \frac{dS_e}{dt} > 0,$$

где  $S_e$  – энтропия внешних тел. Величина  $\frac{dS_e}{dt}$  может рассматриваться как поток энтропии от внешних тел к массе тела.

## Определение

**Совершенным (идеальным) газом** называется газ, для которого справедлив закон Менделеева-Клайперона

$$pV = RT,$$

где  $R$  – газовая постоянная.

## Внутренняя энергия совершенного газа

Из полученных соотношений для внутренней энергии

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial V} = 0 \quad \Rightarrow \quad \varepsilon = \varepsilon(T),$$

при этом удельная теплоёмкость  $c_V = \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} = c_V(T)$ .



## Внутренняя энергия совершенного газа

Из полученных соотношений для внутренней энергии

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial V} = 0 \quad \Rightarrow \quad \varepsilon = \varepsilon(T),$$

при этом удельная теплоёмкость  $c_V = \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} = c_V(T)$ .

## Определение

Газ называется **политропным**, если  $c_V$  не зависит от  $T$ . В этом случае

$$\varepsilon = c_V T.$$

## Выводы кинетической теории

Выражения для удельных теплоёмкостей имеют вид

$$c_V = \frac{f}{2} k \frac{N_A}{M}, \quad R = c_p - c_V,$$

где  $f$  – число степеней свободы молекулы газа ( $f = 3$  для одноатомного,  $f = 5$  для двухатомного),  $k$  – постоянная Больцмана,  $N_A$  – постоянная Авогадро,  $M$  – молекулярный вес.

## Выводы кинетической теории

Выражения для удельных теплоёмкостей имеют вид

$$c_V = \frac{f}{2} k \frac{N_A}{M}, \quad R = c_p - c_V,$$

где  $f$  – число степеней свободы молекулы газа ( $f = 3$  для одноатомного,  $f = 5$  для двухатомного),  $k$  – постоянная Больцмана,  $N_A$  – постоянная Авогадро,  $M$  – молекулярный вес.

## Энтропия

Из соотношения для энтропии при заданных уравнениях состояния следует, что

$$\begin{aligned} S &= c_V \ln T + R \ln V + \text{const} = c_V \ln T + c_p \ln V - c_V \ln V + \text{const} = \\ &= c_V \ln p + c_p \ln V + \text{const}. \end{aligned}$$

# Газ Ван-дер-Ваальса

## Уравнение состояния

Поправка к уравнению состояния идеального газа, связанная с учётом объёма молекул и сил молекулярного взаимодействия, приводит к уравнению состояния **Ван-дер-Ваальса**

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2},$$

где  $a$  – величина пропорциональная силе сцепления молекул,  $b$  – величина пропорциональная собственному объёму молекул газа.

# Газ Ван-дер-Ваальса

## Уравнение состояния

Поправка к уравнению состояния идеального газа, связанная с учётом объёма молекул и сил молекулярного взаимодействия, приводит к уравнению состояния **Ван-дер-Ваальса**

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2},$$

где  $a$  – величина пропорциональная силе сцепления молекул,  $b$  – величина пропорциональная собственному объёму молекул газа.

## Внутренняя энергия и энтропия

$$\varepsilon = \int c_V(T) dT - \frac{a}{V}, \quad S = \int \frac{c_V(T)}{T} dT + R \ln(V - b) + \text{const.}$$



# Изоэнтропический процесс

## Определение

Если некоторый элемент газа подвергается медленному расширению или сжатию, так что при этом не происходит теплообмена с окружающей средой, то элемент совершает адиабатический переход из одного термодинамического состояния в другое. При этом медленный процесс остаётся обратимым и энтропия элемента остаётся неизменной. Такой переход называется **изоэнтропическим**. Кривая  $S = \text{const}$  называется адиабатой Пуассона.

# Изоэнтропический процесс

## Определение

Если некоторый элемент газа подвергается медленному расширению или сжатию, так что при этом не происходит теплообмена с окружающей средой, то элемент совершает адиабатический переход из одного термодинамического состояния в другое. При этом медленный процесс остаётся обратимым и энтропия элемента остаётся неизменной. Такой переход называется **изоэнтропическим**. Кривая  $S = \text{const}$  называется адиабатой Пуассона.

## Уравнение состояния идеального изоэнтропического политропного газа

$$p = \frac{A}{\gamma} V^{-\gamma},$$

где

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = 1 + \frac{R}{c_v} > 1, \quad A^2 = A^2(S) = a^2 e^{S/c_v} = \text{const}.$$

# Изотермический процесс

## Определение

Если некоторый элемент газа подвергается медленному расширению или сжатию, так что при этом не происходит изменения температуры газа, то такой процесс называется **изотермическим**. Кривая  $T = \text{const}$  называется изотермой.

## Уравнение состояния идеального изотермического политропного газа

$$p = c^2 \frac{1}{V} = c^2 \rho, c^2 = (c_p - c_v)T = RT = \text{const}.$$

В некоторых случаях идеальный изотермический газ можно рассматривать как политропный с показателем  $\gamma = 1$ .

## Определение

Газ называется **нормальным**, если выполнены следующие свойства:

I.  $\frac{\partial p(V, S)}{\partial V} < 0.$

II.  $\frac{\partial^2 p(V, S)}{\partial V^2} > 0.$

III.  $p(V, S) \rightarrow \infty$  при  $V \rightarrow 0.$

IV.  $\frac{\partial p(V, S)}{\partial S} > 0.$

V.  $c_V = \frac{\partial \varepsilon(V, T)}{\partial T} > 0.$

VI. Область переменных  $(V, T)$ , в которых выполнены свойства I-V – выпуклая.

- *Рождественский Б. Л., Яненко Н. Н.* Системы квазилинейных уравнений и их приложения к газовой динамике. Изд. 2-е, Главная редакция физ.-мат. лит. Изд. «Наука», М., 1978.
- *Седов Л. И.* Механика сплошной среды. Том 1. Гл. V, § 6.
- *Базаров И. П.* Термодинамика. Учеб. для вузов. – 4-е изд., перераб. и доп. — М.: Высш. шк., 1991.