

Элементы термодинамики

Верецагин Антон Сергеевич

д-р. физ.-мат. наук, доцент

Кафедра аэрофизики и газовой динамики



27 марта 2024 г.

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

Определение

Внешними параметрами называются параметры, определяющие состояние газа только внешними относительно газа телами (например, объем газа, напряженности полей).

Определение

Внешними параметрами называются параметры, определяющие состояние газа только внешними относительно газа телами (например, объем газа, напряженности 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 (например, объем газа, напряженности 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 перейдет в равновесное состояние.

Работа газа

Работа, совершаемая газом, происходит за счет изменения внешних параметров a_i :

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

где A_i – обобщенные силы.

Работа газа

Работа, совершаемая газом, происходит за счет изменения внешних параметров a_i :

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

где A_i – обобщенные 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 δQ – количество сообщенного газу тепла.

Уравнения состояния

По основной теореме термодинамики в равновесном состоянии газа все внутренние параметры (в качестве которых используются обобщенные 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 обобщенные 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 **термическим** 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; ρ – плотность газа; ε – 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

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

Свободная энергия как термодинамический потенциал

Определение

Пусть определяющими переменными являются V 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

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

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

Особенности термодинамических потенциалов

Вариативность

Внутренняя энергия ϵ 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.

Вариативность

Внутренняя энергия ε 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

Термодинамические 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 теплоемкости c_p и c_V

Удельная теплоемкость 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 теплоемкости c_p и c_V

Удельная теплоемкость 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 теплоемкость при постоянном объеме

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

Удельные теплоемкости c_p и c_V

Удельная теплоемкость 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 теплоемкость при постоянном объеме

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

Разность теплоемкостей

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

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 $dQ = 0$, то равновесный процесс называется **адиабатическим**, для него

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

Неравновесный процесс

Для нетеплоизолированной системы:

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

Неравновесный процесс

Для нетеплоизолированной 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 – Клапейрона:

$$pV = RT,$$

где R – газовая постоянная.

Внутренняя энергия совершенного газа

Из полученных соотношений для внутренней энергии получаем:

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

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

Внутренняя энергия совершенного газа

Из полученных соотношений для внутренней энергии получаем:

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

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

Определение

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

$$\varepsilon = c_V T.$$

Выводы кинетической теории

Выражения для удельных теплоемкостей 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 теплоемкостей 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 учетом объема 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 объему молекул газа.

Уравнение состояния

Поправка к уравнению состояния идеального газа, связанная с учетом объема 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 объему 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 остается обратимым и энтропия элемента остается 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 остается обратимым и энтропия элемента остается неизменной. Такой переход называется **изоэнтропическим**. Кривая $S = const$ называется адиабатой Пуассона.

Уравнение состояния идеального изоэнтропического политропного газа

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

где

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

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 газ с показателем $\gamma = 1$.

Определение

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

- 1) $\frac{\partial p(V,S)}{\partial V} < 0$;
- 2) $\frac{\partial^2 p(V,S)}{\partial V^2} > 0$;
- 3) $p(V,S) \rightarrow \infty$ при $V \rightarrow 0$;
- 4) $\frac{\partial p(V,S)}{\partial S} > 0$;
- 5) $c_V = \frac{\partial \varepsilon(V,T)}{\partial T} > 0$;
- 6) область переменных (V,T) , в которых выполнены условия 1-5, является выпуклой.

1. *Базаров И. П.* Термодинамика. Учеб. для вузов. – 4-е изд., перераб. и доп. — М.: Высш. шк., 1991.
2. *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.
3. *Седов Л. И.* Механика сплошной среды. Том 1. Гл. V, § 6. 1970.