Внутренняя энергия, работа, теплота

Внутренняя энергия термодинамической системы есть полная кинетическая и потенциальная энергия ее молекул за вычетом кинетической и потенциальной энергии ее центра масс.

$$U = U(T, V, \textit{поле сил тяжести}, \ldots)$$

Для ид. газа

$$U = \nu \frac{3}{2} RT$$ Одноат. газ

$$U = \nu c_V T$$

Внутренняя энергия $U(T, V\ldots)$ является функцией состояния – то есть вполне определенной функцией от $T, V\ldots$.
Ее изменение при малых изменениях $dT, dV, \ldots$ является полным дифференциалом:

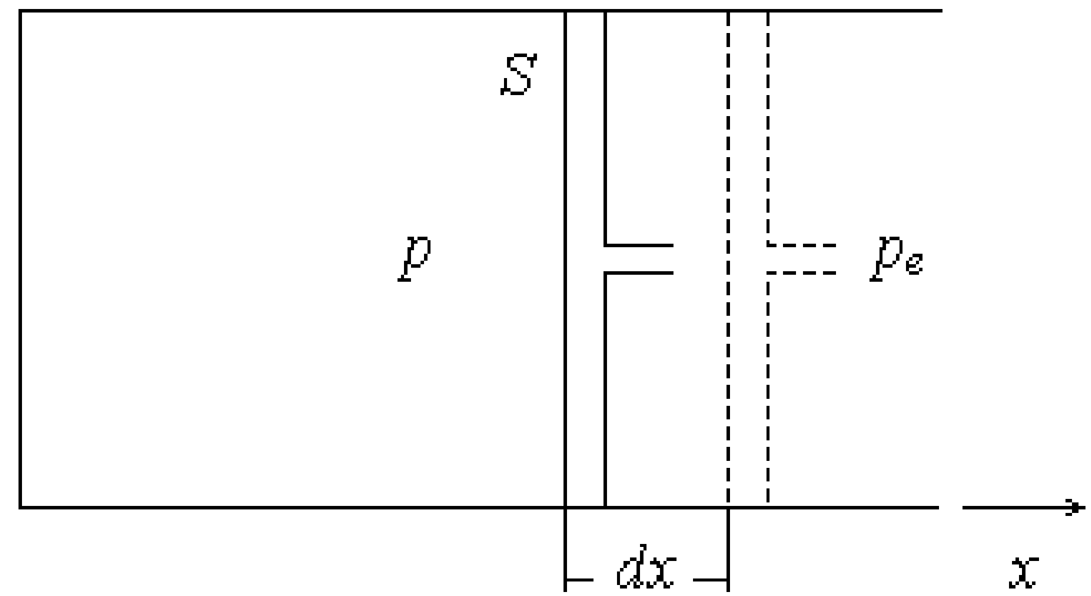
$$dU(T,V) = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

Для ид. газа

$$dU(T,V) = \nu c_V dT$$

Работа:

Газ в сосуде под поршнем при расширении совершает работу.



$\delta A = \ Fdx = pSdx = pdV$

Величина δA не является полным дифференциалом. A зависит от пути перехода системы из начального состояния в конечное – функцией состояния не является. $A > 0$, если система совершает работу, $A < 0$, если мы работаем.

.

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

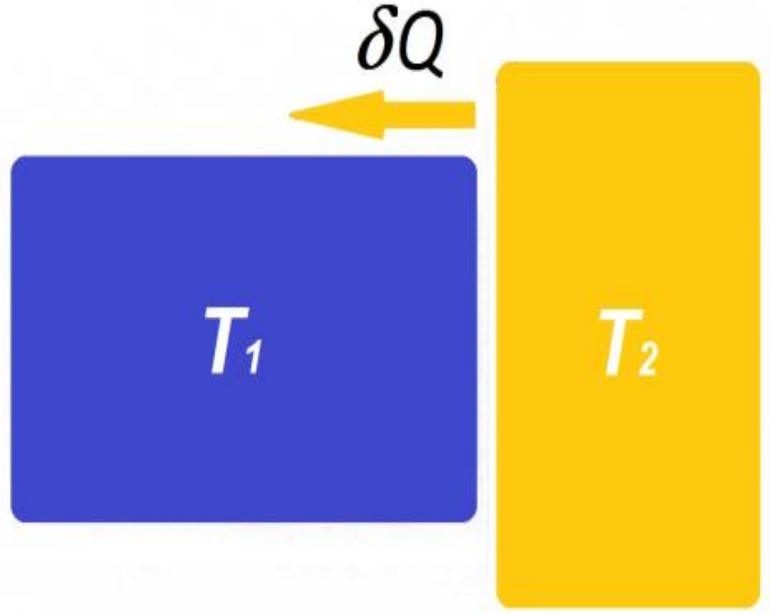
При $T = const$

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} pdV = \nu RT \int_{V_1}^{V_2} dV \ / \ V$$

$$= \nu RT \ln(V_2 \ / \ V_1)$$

2

Теплота:
Энергия, передаваемая при тепловом контакте.



Теплота $Q > 0$, если система ее получает, и $Q < 0$, если она ее отдает. Функцией состояния не является. Малую ее величину обозначаем δQ.

Первое начало термодинамики

(закон сохранения энергии)

$$U_2 - U_1 = Q - A$$

$$Q = U_2 - U_1 + A$$

В дифференциальной форме

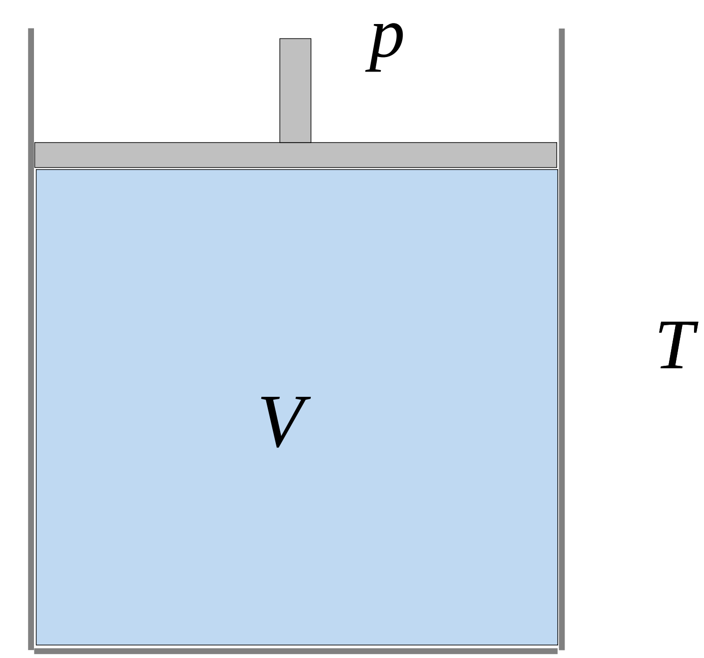
$$dU = \delta Q - \delta A$$

$$dU = \delta Q - p dV$$

$$\delta Q = dU + p dV$$

Теплоемкость процесса

$$c = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_{\text{процесс}}$$



Теплоемкость зависит от процесса

Объем, температура и давление в разных процессах по-разному изменяются

При постоянном объеме $c_V = \left(\dfrac{\partial U}{\partial T}\right)_V$

Произвольный процесс

$$\delta Q = dU(T,V) + pdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + pdV$$

$$\delta Q = c_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV$$

$$c = c_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \frac{dV}{dT}$$

Изохорический процесс (V = *const*)

$$\frac{dV}{dT} = 0$$

$$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

Изобарический процесс (p = *const*)

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

Идеальный газ: $(\partial U / \partial V)_T = 0$

$$V = RT/p \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}$$

$c_p - c_V = R$ соотношение Майера

Изотермический процесс $c_T = \pm \infty$

Адиабатический процесс: $\delta Q = 0$. $c_{ад} = 0$.

В идеальном газе

Для одного моля первое начало термодинамики:

$\delta Q = c_V\, dT + pdV.$

$\delta Q = 0$, тогда $c_V\, dT + pdV = 0.$

Так как $T = pV/R$, то $dT = (pdV + Vdp)/R$.

$$c_V pdV + c_V Vdp + RpdV = 0$$

$\gamma = c_p/c_V$

$c_V + R = c_p$

$\gamma pdV + Vdp = 0$

$$\frac{dp}{p} = -\gamma \frac{dV}{V}$$

Решение этого уравнения

$pV^{\gamma} = const$

$$pV^{\gamma} = \mathrm{const}$$

Это есть уравнение адиабатического процесса в идеальном газе (уравнение Пуассона).

Величина γ называется показателем адиабаты. Всегда $\gamma > 1$. Для одноатомного идеального газа $\gamma = 5/3$, для двухатомного $\gamma = 7/5$.

$pV = RT$ $\Rightarrow$ $\boxed{TV^{\gamma-1} = const}$

Политропический процесс в идеальном газе

Процесс называется политропическим, если он происходит при постоянной теплоемкости. Частными случаями являются изохорический ($c = c_V$), изобарический ($c = c_p$), изотермический ($c = \infty$) и адиабатический ($c = 0$) процессы.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \qquad c = c_V + p\frac{dV}{dT}$$

Будем рассматривать в переменных V-T

$$(c - c_V)dT = pdV \qquad dT = (pdV + Vdp)/R \qquad R = c_p - c_V$$

$$(c - c_V)(pdV + Vdp) = (c_p - c_V)pdV$$

$$(c_p - c)pdV + (c_V - c)Vdp = 0$$

$$n = \frac{c_p - c}{c_V - c} \qquad npdV + Vdp = 0$$

Решение

$$pV^n = \text{const.}$$

$$pV^n = const$$

$$n = \frac{c_p - c}{c_V - c}$$

Для адиабаты $c = 0$. Тогда $n = \gamma$

Величина *n* называется показателем политропы

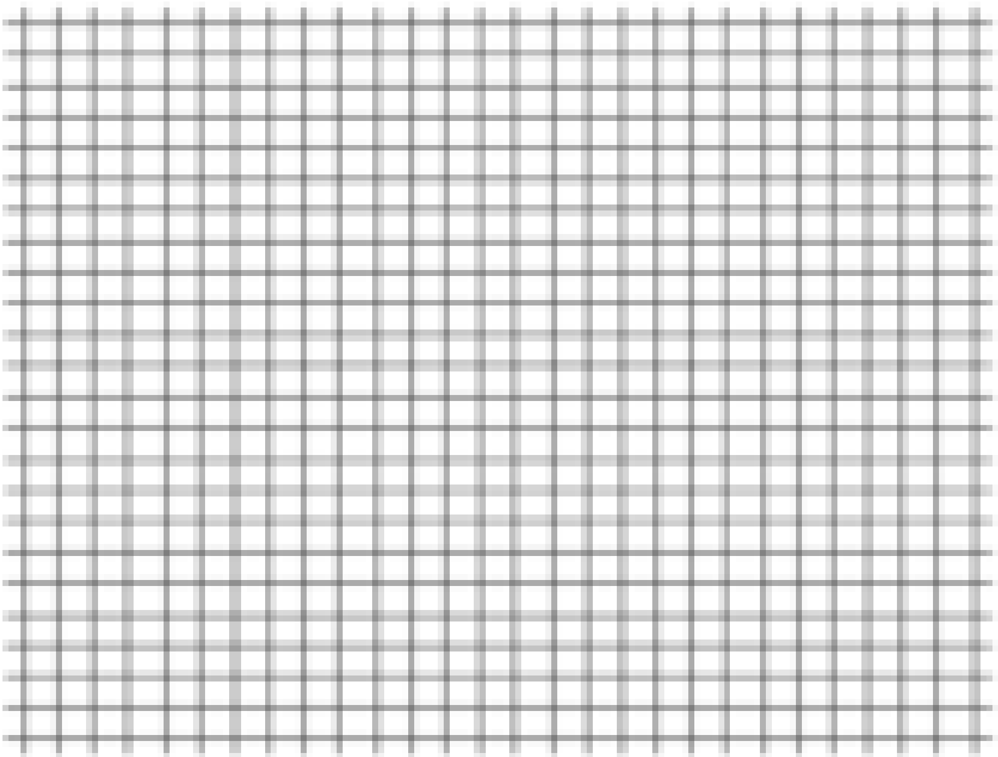
$n = 0$ $p = const$ изобара $c = c_p$

$n = 1$ $pV = const$ изотерма $c = \infty$

$n = \gamma$ $pV^\gamma = const$ адиабата $c = 0$

$n = \infty$ $V = const$ изохора $c = c_V$

Скорость звука в газе



Звук – волны сжатия-разрежения

Из курса механики:

$$v_{звук} = \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_{адиаб}}$$

Так как $\rho = mN/V$, то из $pV^{\gamma} = const$ следует, что $p = const\,\rho^{\gamma}$

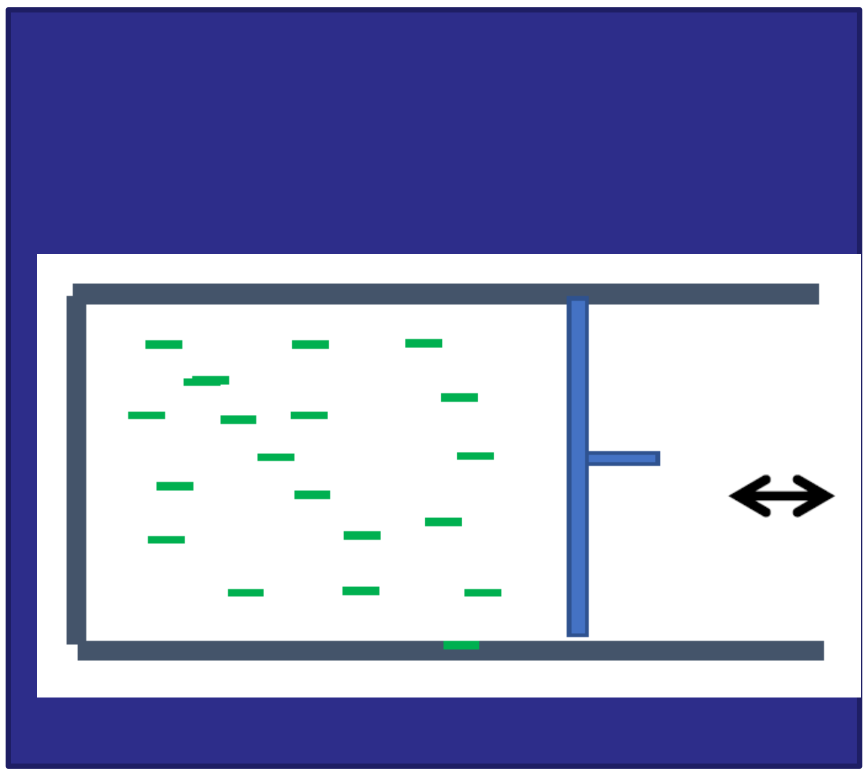
$$\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_{адиаб} = \gamma\, const\, \rho^{\gamma-1} = \gamma \frac{p}{\rho} \qquad v_{зв} = \sqrt{\gamma \frac{p}{\rho}}$$

$$v_{звук} = \sqrt{\gamma \frac{p}{\rho}} = \sqrt{\gamma \frac{pV}{mN}} = \sqrt{\gamma \frac{NkT}{mN}} = \sqrt{\gamma \frac{kT}{m}} = \sqrt{\frac{\gamma\pi}{8}} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \cong 0.8\overline{v}$$

Циклы, преобразование теплоты в работу

Тепловая машина, цикл Карно

Тепловой машиной называется устройство, позволяющее производить работу за счет потребляемого тепла.



$$A = \nu RT \cdot \ln(V_{конечн}/V_{начальн}) > 0$$

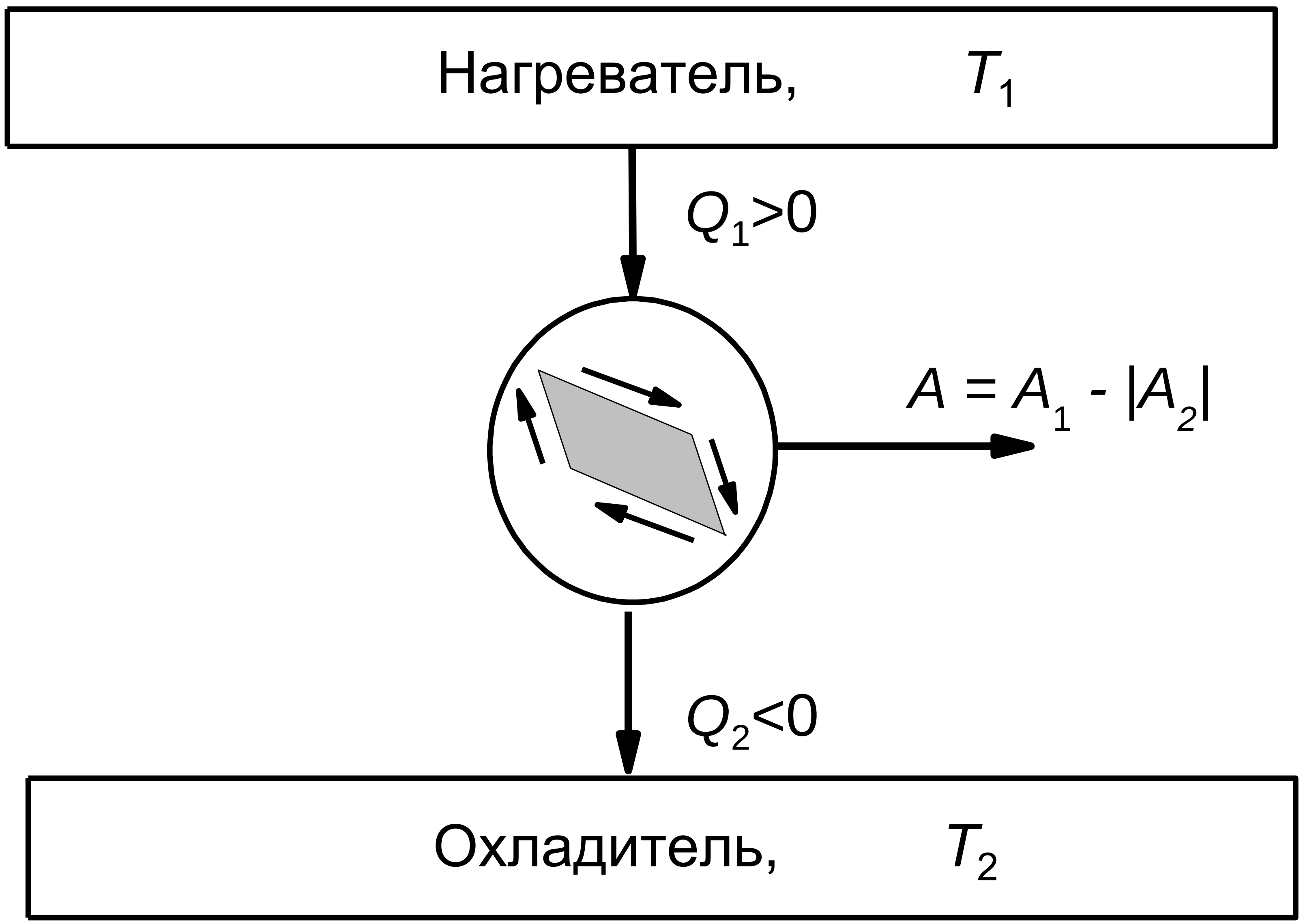
Расширение при постоянной температуре приводит к положительной работе

Термостат (тепловой резервуар), $T = const$

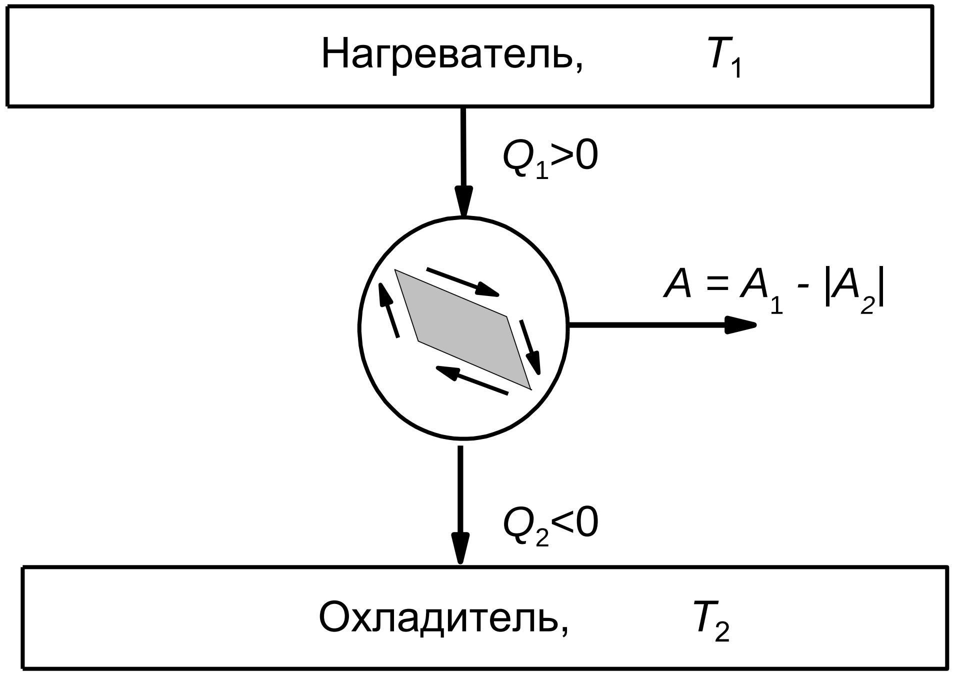
Чтобы потом снова извлечь работу, после расширения должно быть сжатие. На это надо затратить работу, A < 0.

Чтобы баланс был положительный, сжатие надо проводить при меньшей температуре.

Простейшая схема тепловой машины:

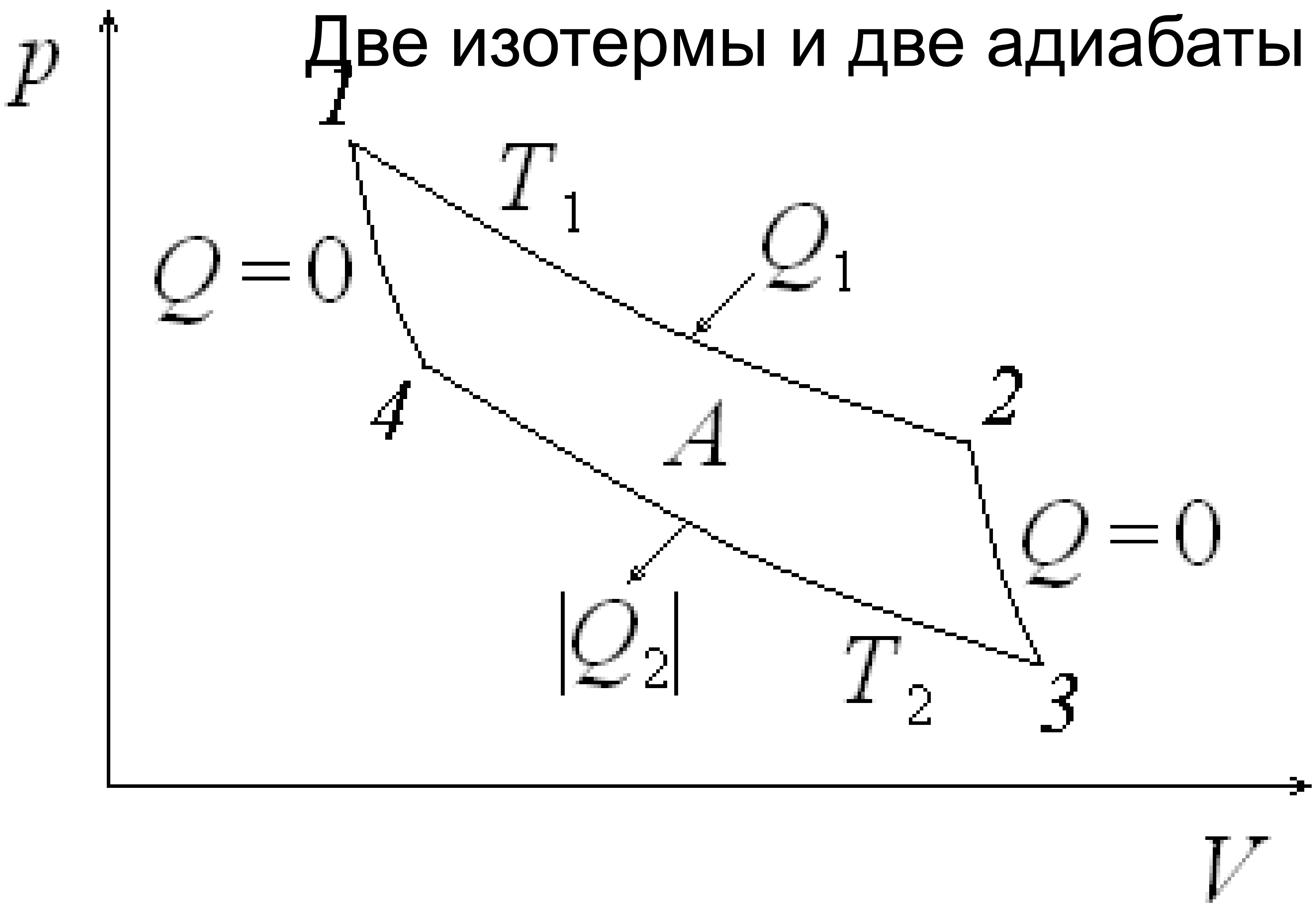


$T_2 < T_1$



Цикл Карно

Две изотермы и две адиабаты



Сади Карно — французский физик и математик (1796-1832)

При полном прохождении цикла

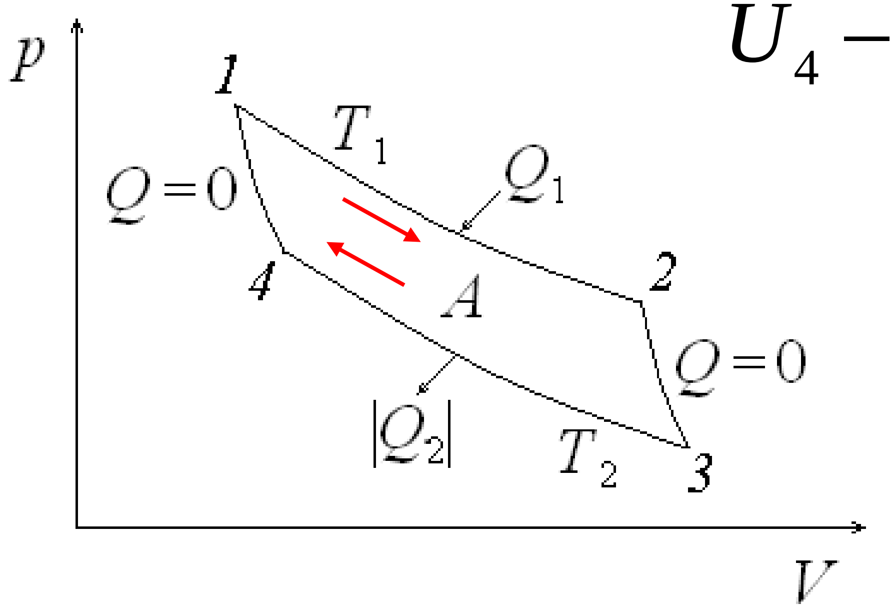
$$\Delta U = Q - A = 0$$

$$Q_1 + Q_2 = A$$

Идеальный газ

$$U_2 - U_1 = 0 \qquad Q_1 = A_{12} = \nu R T_1 \cdot \ln(V_2/V_1) > 0.$$

$$U_4 - U_3 = 0 \qquad Q_2 = A_{34} = \nu R T_2 \cdot \ln(V_4/V_3) < 0.$$



Адиабата

$TV^{\gamma-1} = const$

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}$$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}$$

Делим равенства друг на друга, получаем, что $V_2/V_1 = V_3/V_4$

$$Q_2 = -\nu R T_2 \cdot \ln(V_2/V_1).$$

КПД есть отношение суммарной совершенной работы A к полученному от нагревателя количеству теплоты Q_1:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1}$$

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

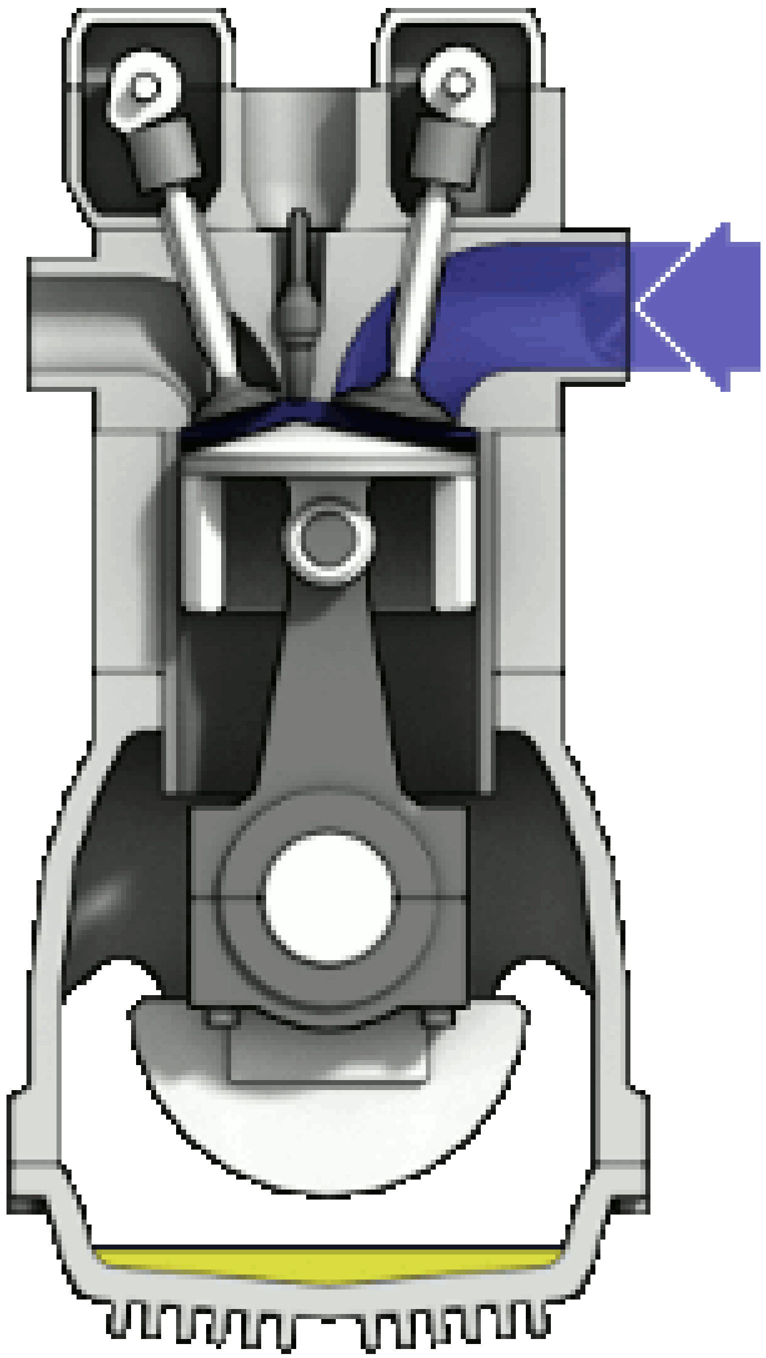
Важное соотношение: $\dfrac{Q_1}{T_1} + \dfrac{Q_2}{T_2} = 0$

Термодинамика:

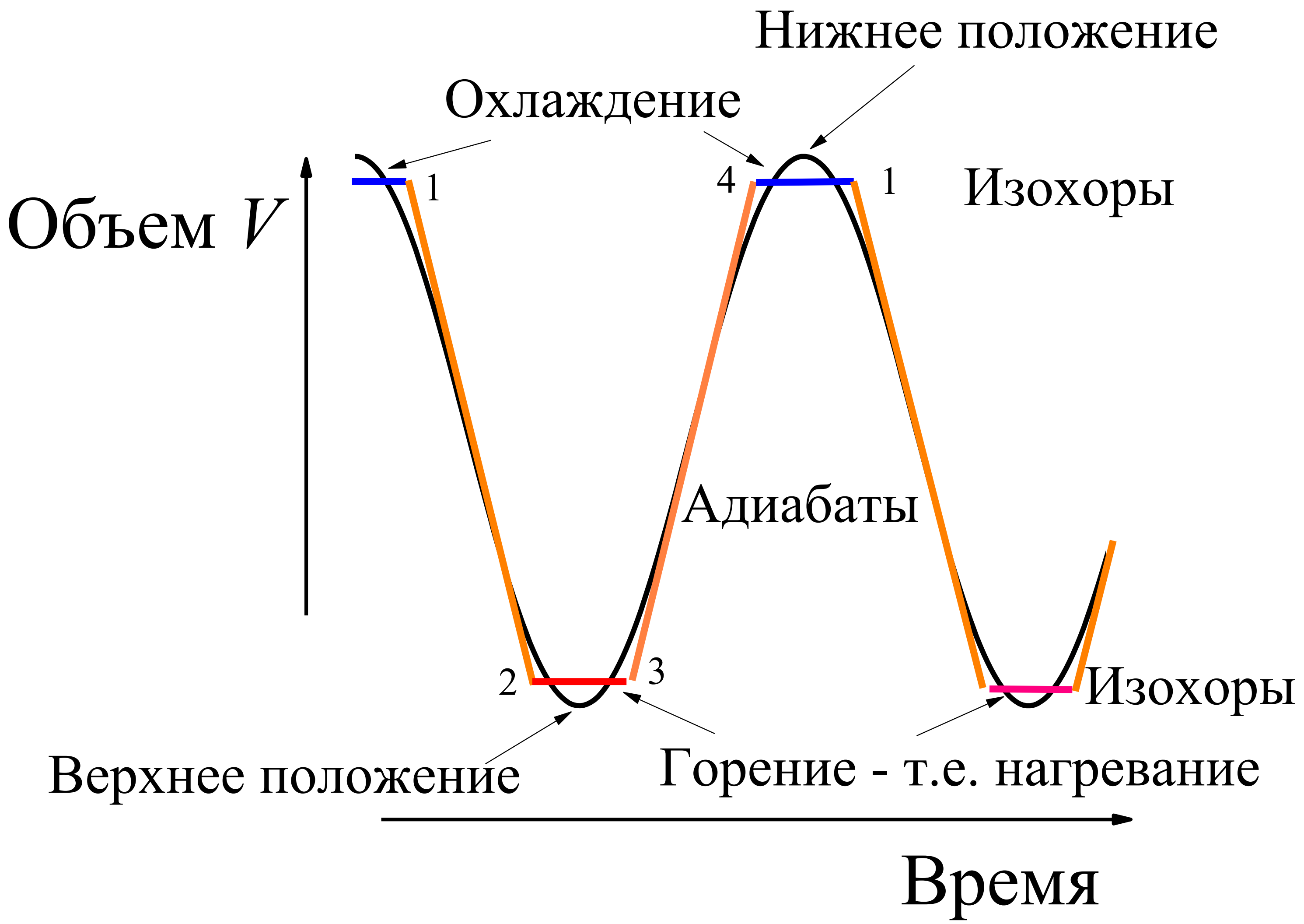
- **Физическая** Основные физические законы (Первое начало, цикл Карно и др.)
- **Техническая** Тепловые машины разных типов
- **Химическая** Характеристики химических веществ и реакций

Двигатель внутреннего сгорания – цикл Отто

Тепло поступает от сгорания топливной смеси в рабочем цилиндре.

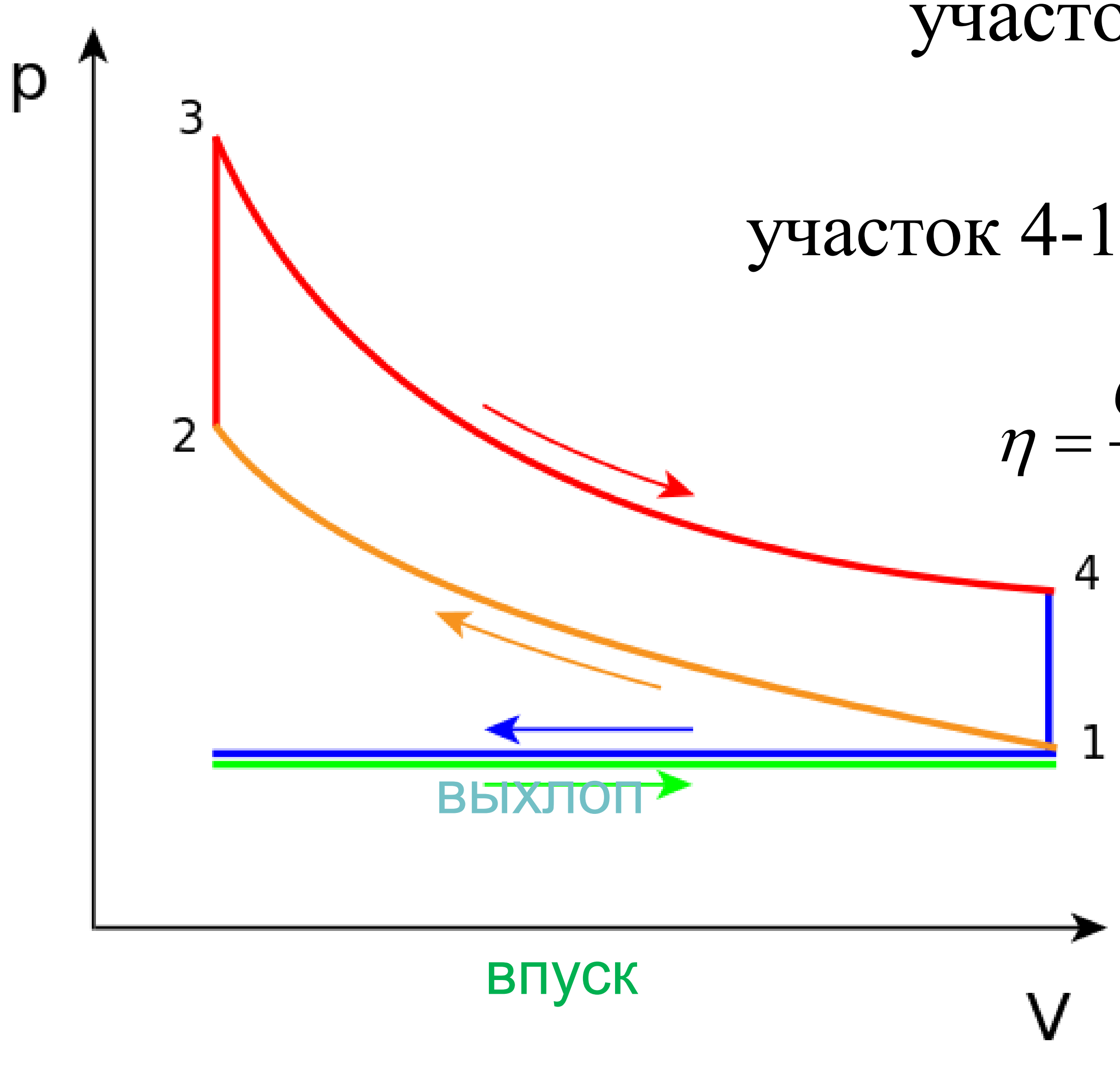


1



4 такта – впуска, сжатия, расширения и выпуска

P-V-диаграмма для цикла Отто



участок 2-3 (нагрев): $Q_1 = \nu C_V (T_3 - T_2)$

участок 4-1 (охлаждение): $|Q_2| = \nu C_V (T_4 - T_1)$

$$\eta = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{T_4/T_1 - 1}{T_3/T_2 - 1} \cdot \frac{T_1}{T_2}$$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

$$\Downarrow$$

$$T_1 / T_2 = 1/\varepsilon^{\gamma-1}$$

Степень сжатия $\varepsilon = V_1 / V_2$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

$$T_4 V_4^{\gamma-1} = T_3 V_3^{\gamma-1}$$

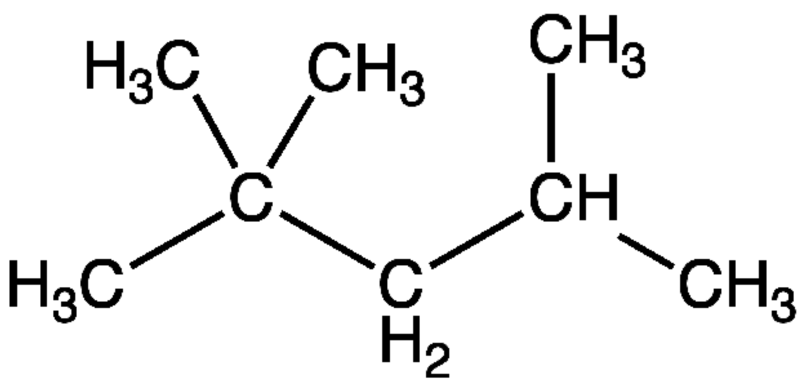
$$V_1 = V_4, \quad V_2 = V_3 \quad \Rightarrow \quad \frac{T_4}{T_1} = \frac{T_3}{T_2} \qquad \eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{\gamma-1}}$$

$$\eta = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{\gamma-1}}$$

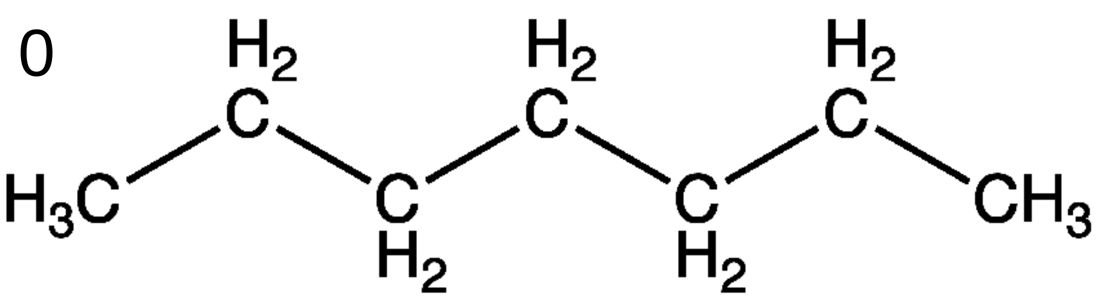
КПД увеличивается при увеличении степени сжатия. Ее однако не удается увеличить выше порядка 7 – 12 из-за эффекта детонации. Для топлива с высоким октановым числом детонация происходит при более высоких степенях сжатия.

Изо-октан

100



0

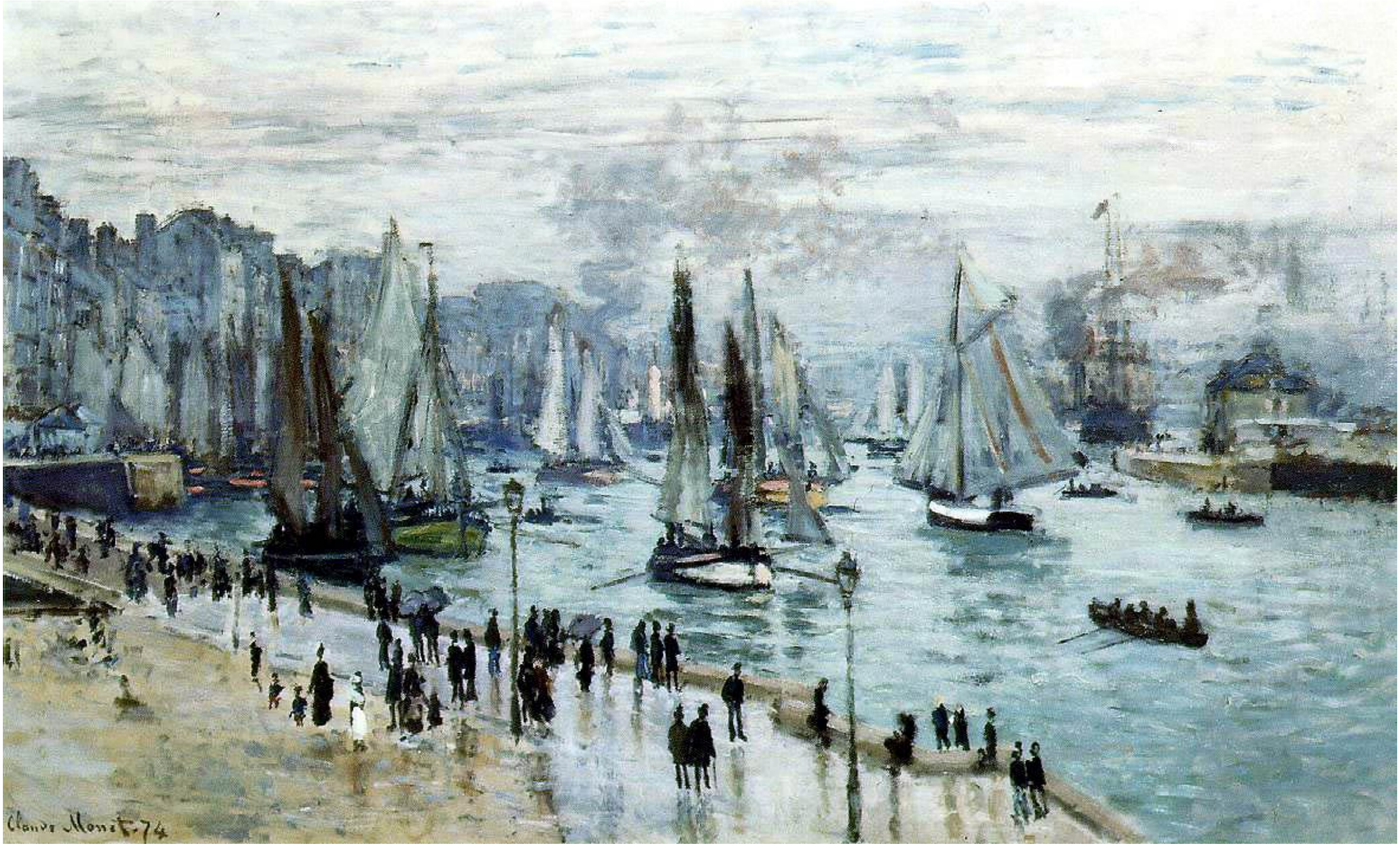


Н-гептан

До конца 19-го - начала 20-го веков: ручной труд

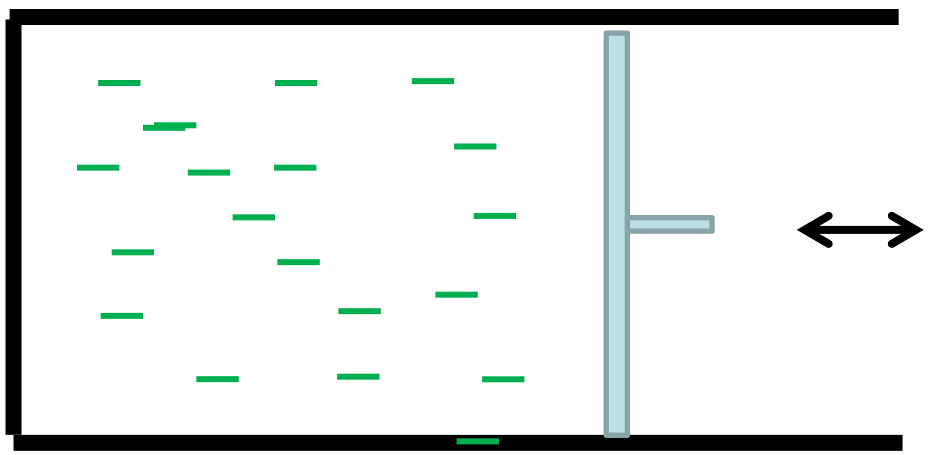
Илья Репин. Бурлаки на Волге. 1870-1873.

Василий Перов. Тройка. 1866



Клод Моне. Гавань. 1864

Тепловые машины все изменили



Современная теплоэлектростанция

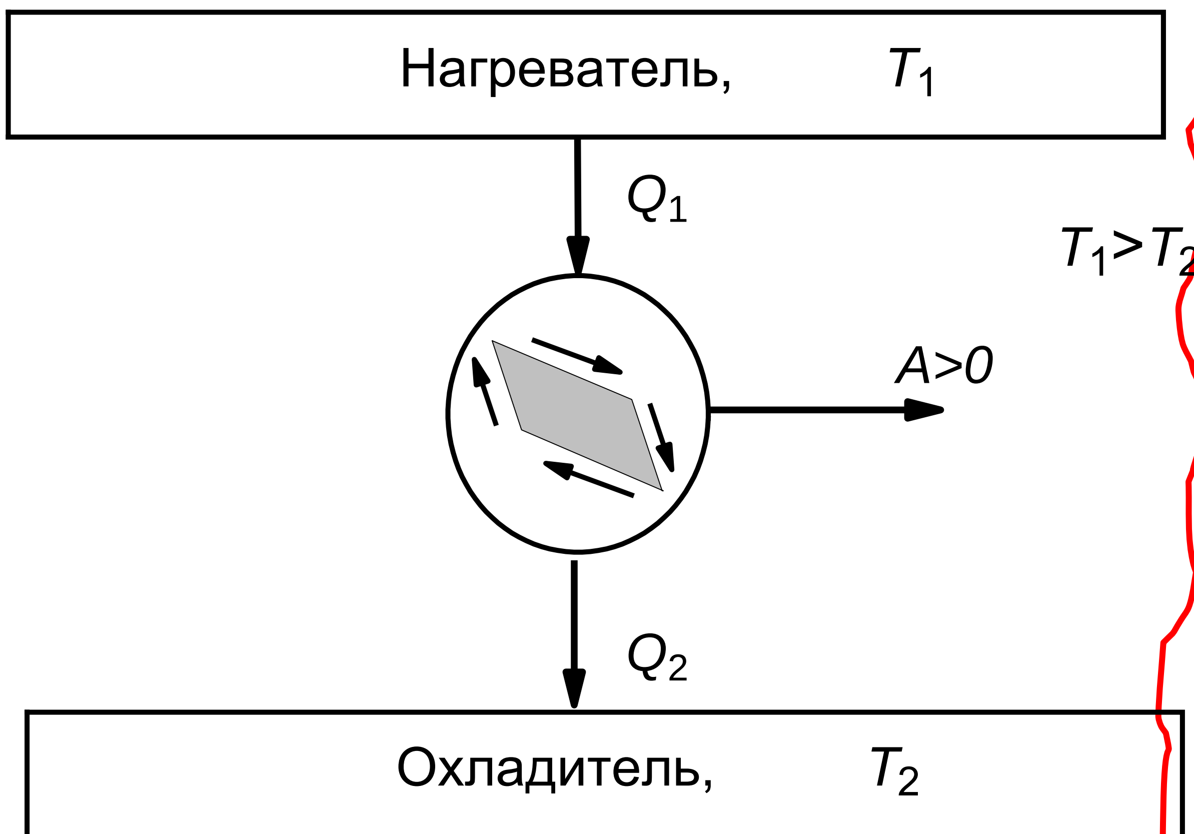
Паровой котел

Дизель-генератор

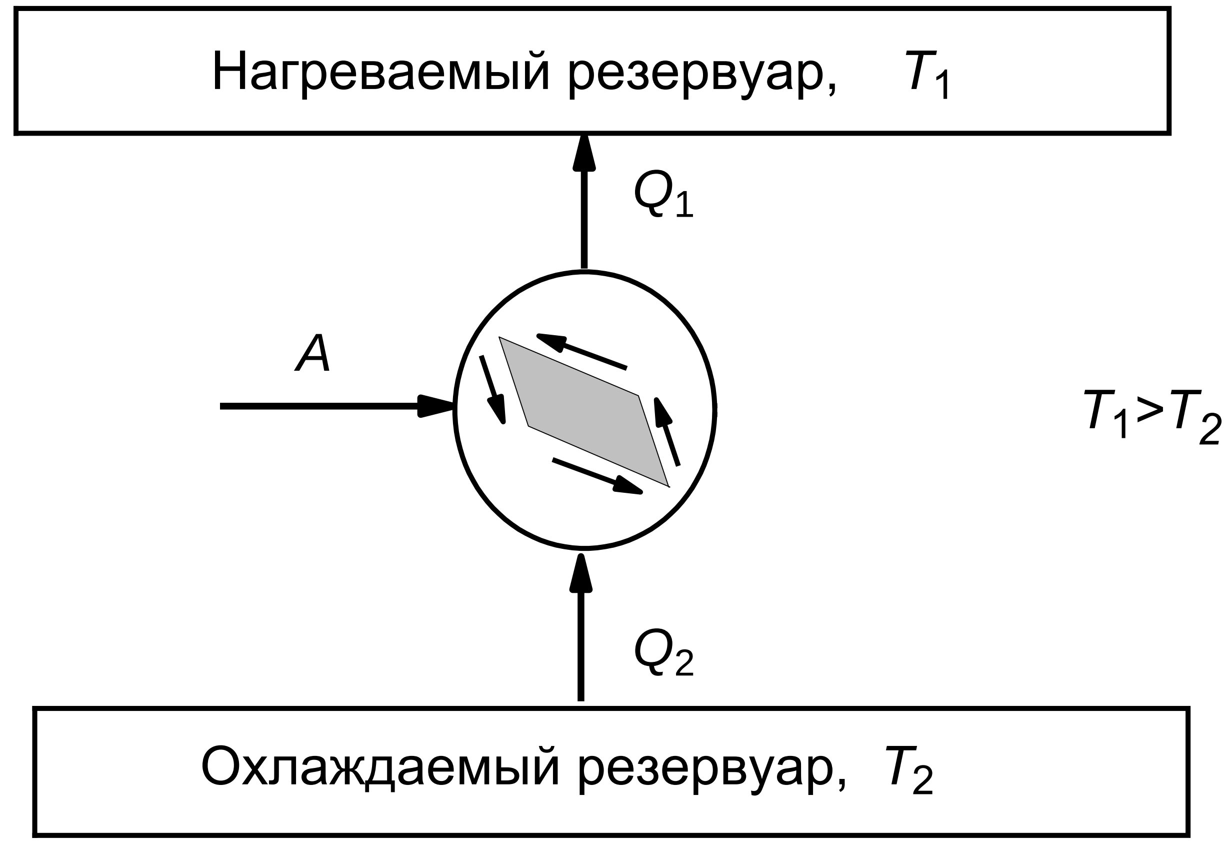
Круизный лайнер Queen Mary 2

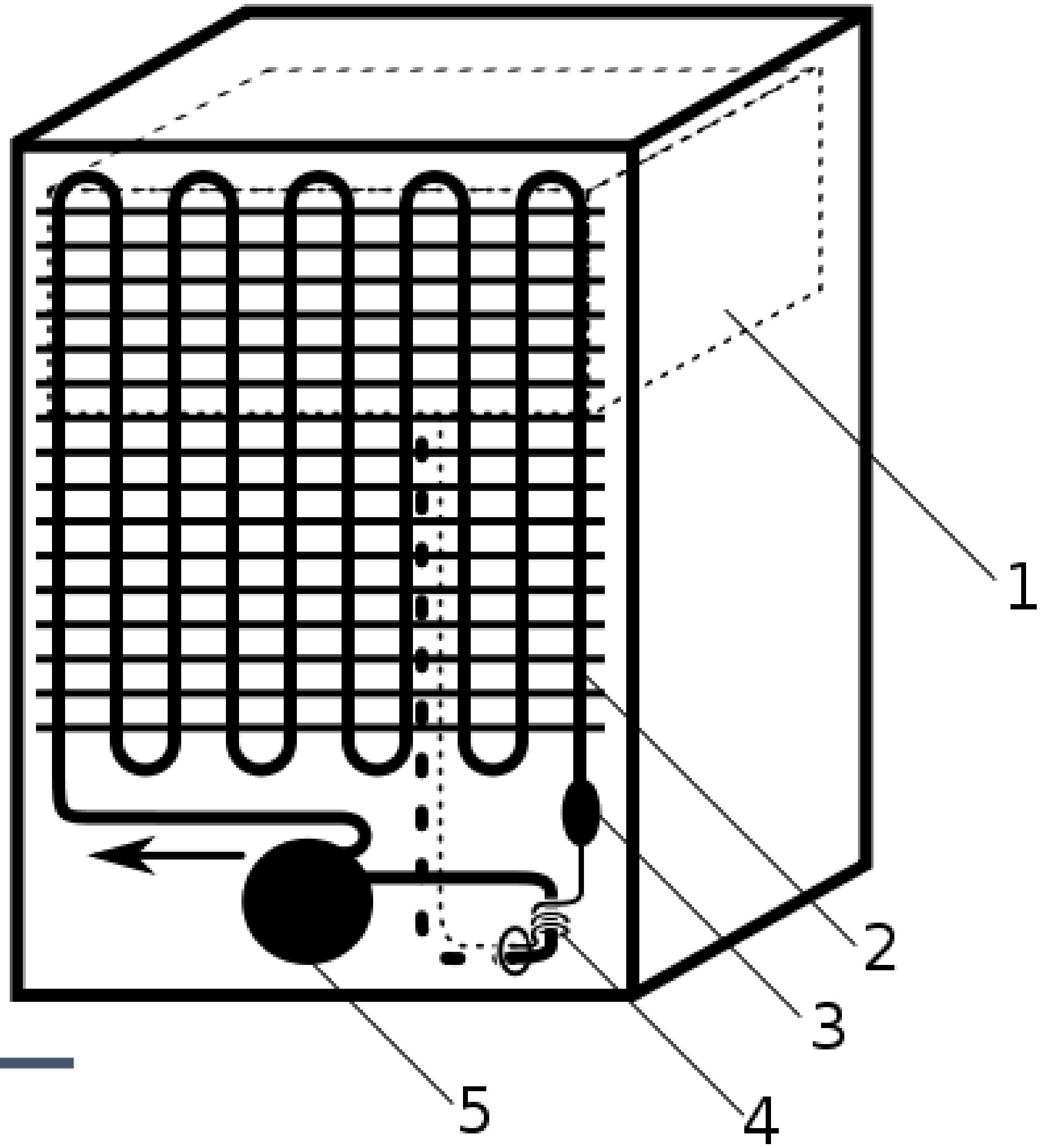
Обратный цикл: холодильная машина, тепловой насос

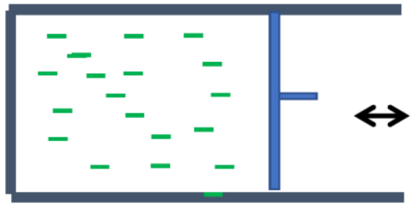
Тепловая машина



Холодильная машина

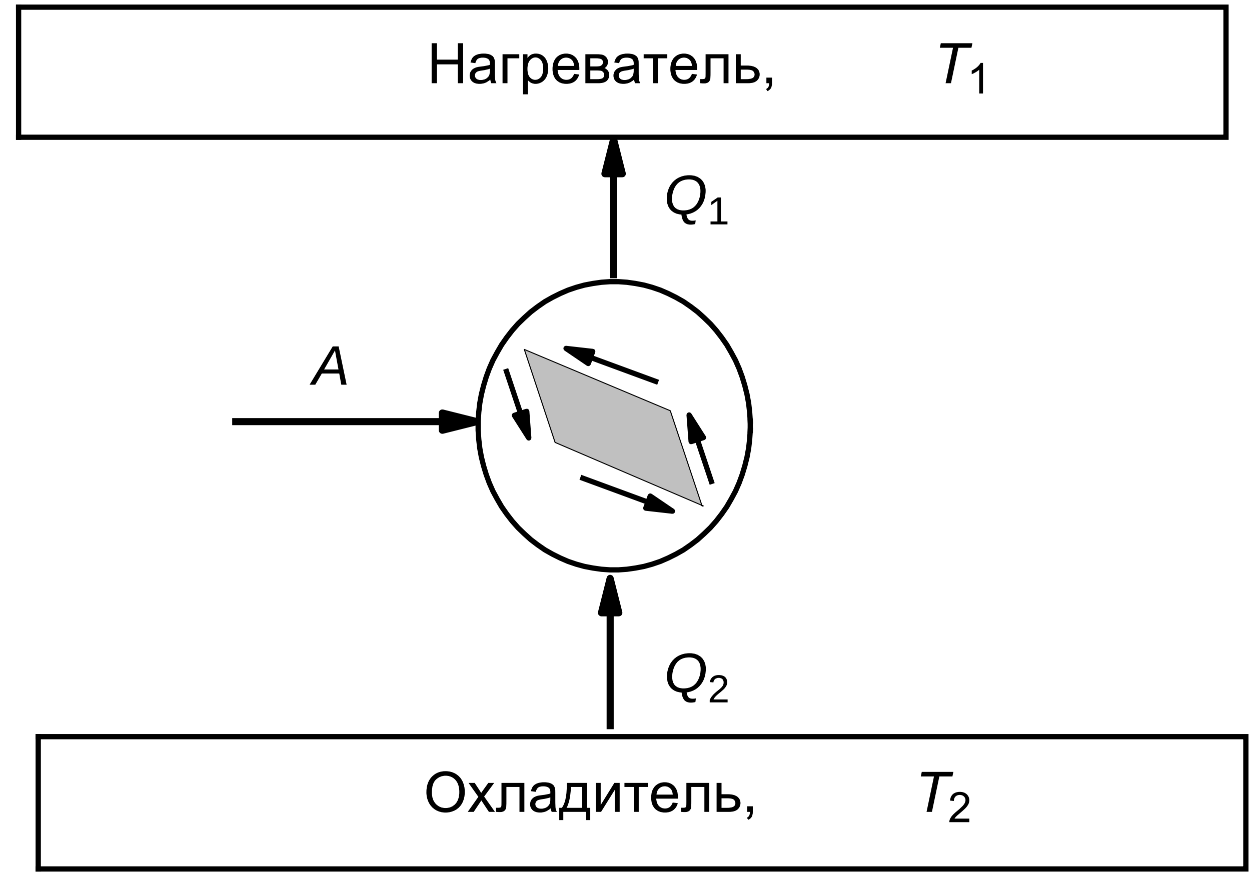






1. Испаритель (охладитель с температурой T_2)
2. Конденсатор (нагреватель с температурой T_1)
3. Фильтр-осушитель
4. Капилляр и теплообменник
5. Компрессор

Если цель – охлаждение (изъятие теплоты Q_2), тогда это холодильная машина (холодильники, морозильные камеры, рефрижераторы).

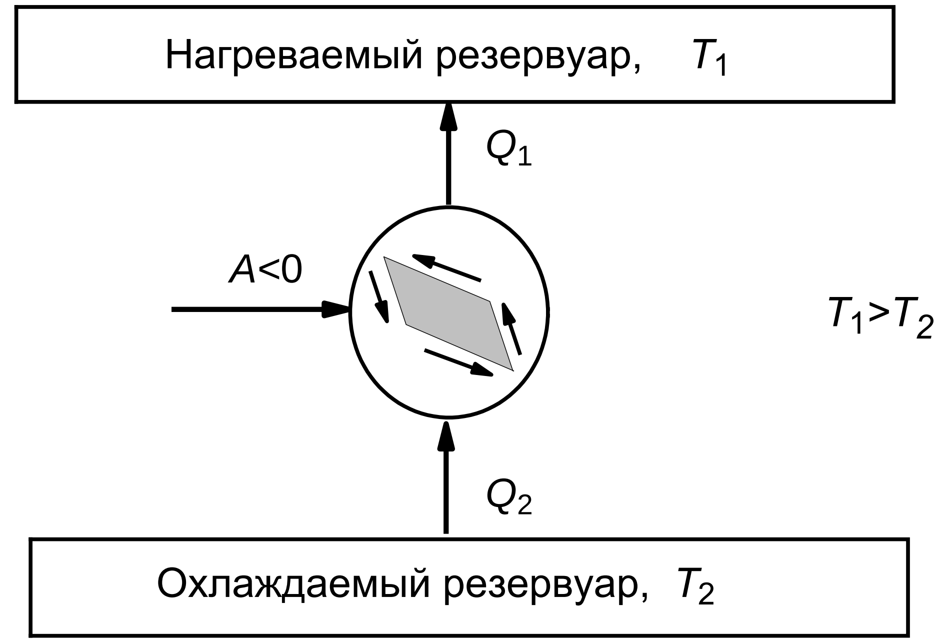


Если цель нагревание (получение теплоты Q_1), тогда это тепловой насос.

Может быть и смешанный тип, когда целью является как охлаждение, так и нагревание, – таковыми являются кондиционеры воздуха с функцией его нагрева.

Холодильная машина:

Холодильный коэффициент $K_{хол} = Q_2/(-A)$.



$$A = Q_2 + Q_1 \qquad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

$$K_{хол} = \frac{Q_2}{(-A)} = -\frac{Q_2}{Q_1 + Q_2} = -\frac{1}{\dfrac{Q_1}{Q_2} + 1} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

$$0 \le K_{хол} < \infty$$