

Часть III. Теплота, работа, законы термодинамики

Термодинамический подход, первое начало термодинамики

До сих пор молекулярные системы мы рассматривали, изучая поведение отдельных молекул. Для макроскопических систем полезную информацию можно получить, изучая большие их совокупности.

Обнаружен ряд эмпирических законов, на основе которых с использованием математики можно устанавливать связи между разными свойствами систем. Такой подход называется термодинамическим подходом, а общий раздел физики, использующий этот подход, называется термодинамикой.

- Термодинамика изучает макроскопические системы с огромным числом молекул в них.
- Если в системе нет никаких потоков массы, энергии, импульса и т. д., то такое состояние системы называется равновесным.
- Термодинамические параметры: объем, давление, температура, поле сил (тяжести, электрических и др.)
- Если изучается часть полной системы, то оставшуюся часть называют окружающей средой или термостатом.

Термостат, температура T



Есть **интенсивные** параметры (давление, температура) и **экстенсивные** (объем, энергия). Интенсивные параметры не зависят от массы или числа частиц в системе. Экстенсивные зависят.

Давление

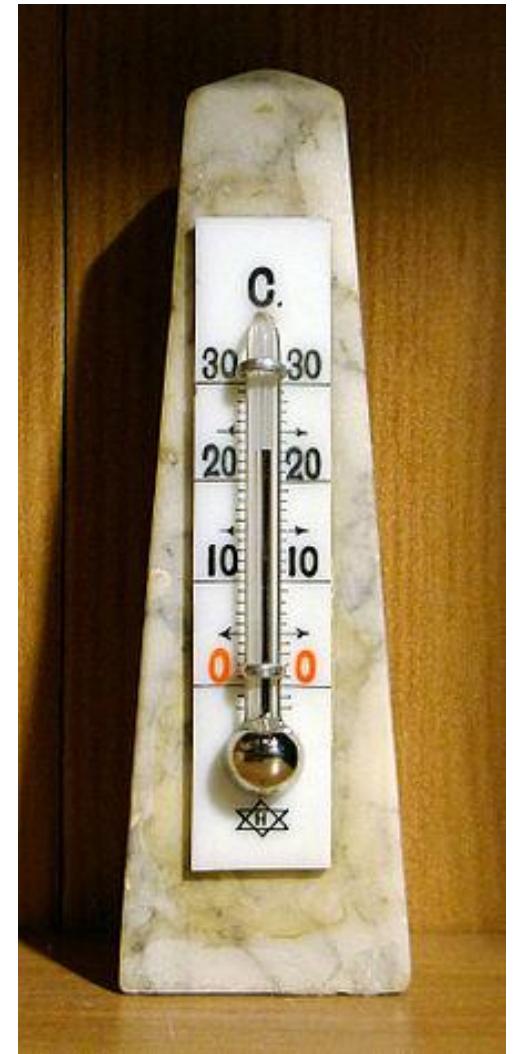
Интенсивный параметр. Измеряется манометрами



Температура

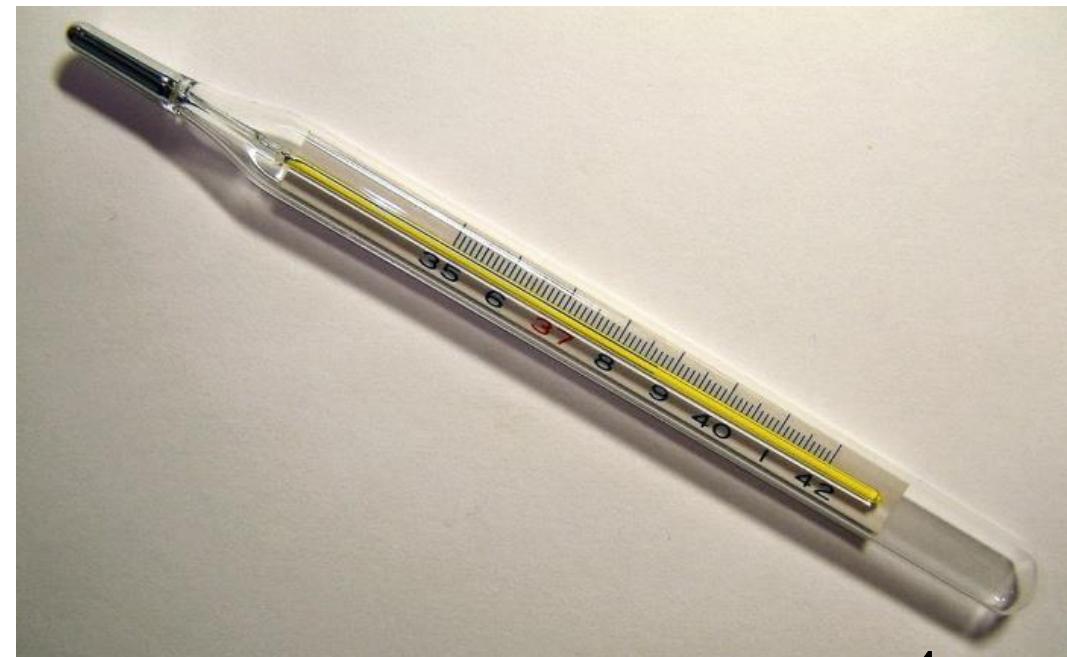
Интенсивный параметр. Измеряется термометрами

Ртутные и спиртовые термометры



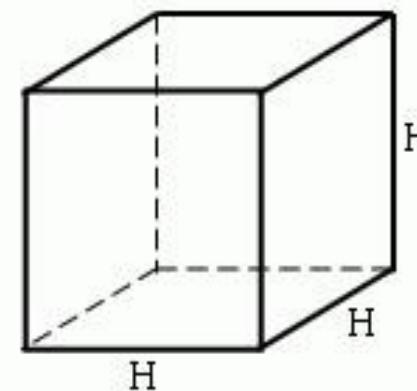
Газовый термометр

$$T = \frac{pV}{nk} = \frac{pV}{\nu R}$$



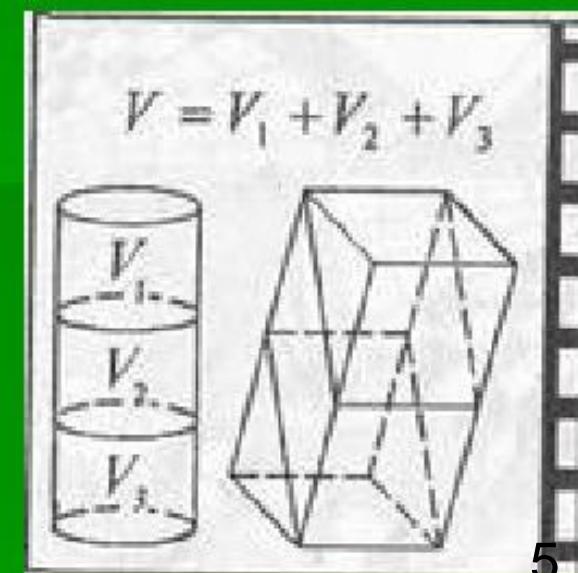
Объем

Экстенсивный параметр. Геометрическое понятие



АДДИТИВНОСТЬ

- если геометрическое тело составлено из геометрических тел, не имеющих общих внутренних точек, то объем данного тела равен сумме объемов тел его составляющих



- Постулируется, что изолированная макроскопическая система с течением времени приходит в состояние термодинамического равновесия и самопроизвольно выйти из него не может.
- В равновесной термодинамике рассматриваются только такие изменения состояния системы, в которых начальное и конечное состояния являются равновесными. Промежуточные состояния могут быть любыми (в том числе неравновесными).

Уравнение состояния, термодинамические коэффициенты

Экспериментальный факт:

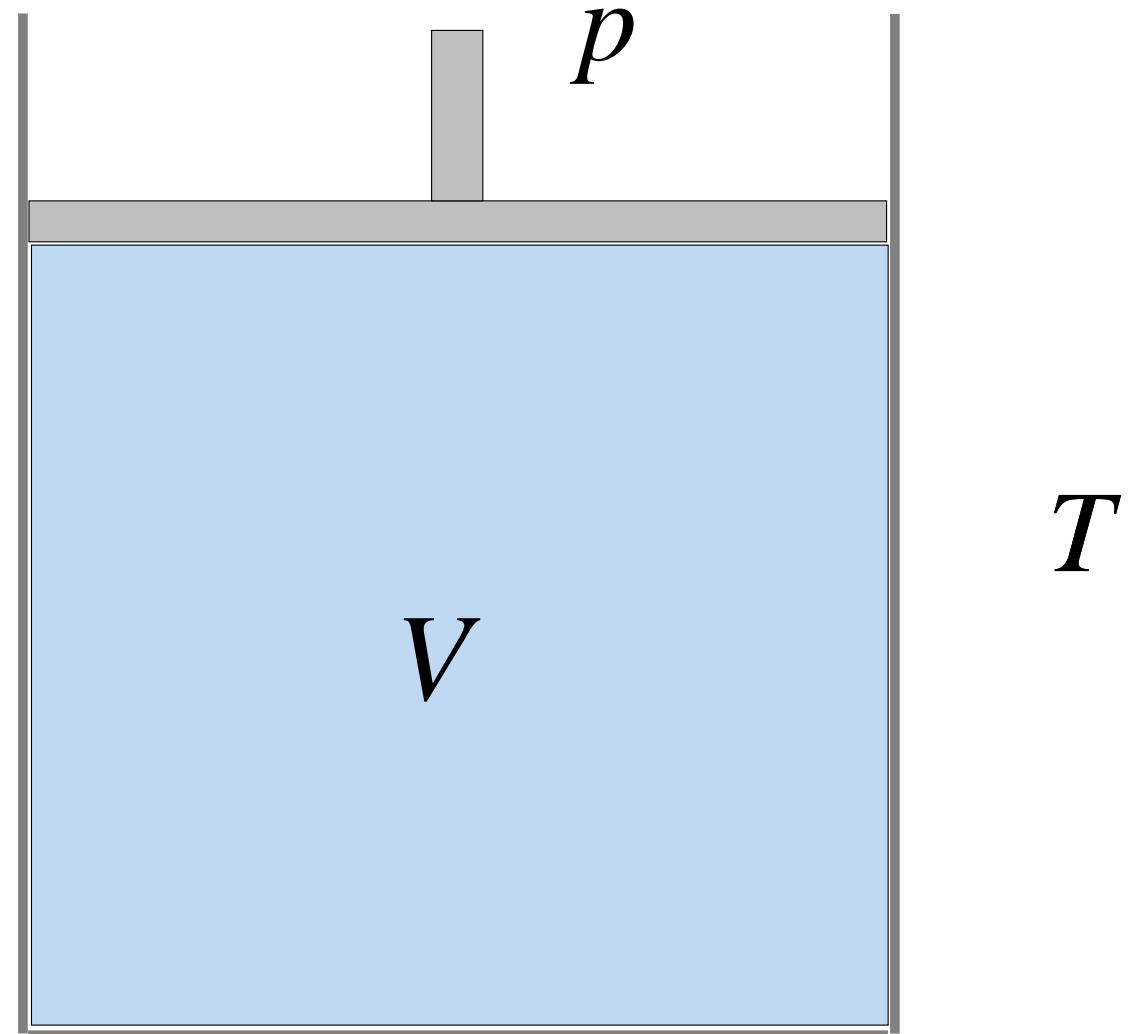
$$f(p, V, T) = 0$$

Идеальный газ:

$$p = nkT, \quad \text{или}$$

$$pV - \nu RT = 0.$$

$$R = N_A k$$



Термодинамические коэффициенты

Три разных измерения:

Изменение объема при изменении температуры при $p = const.$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

изобарический коэффициент
теплового расширения

Изменение давления при изменении температуры при $V = const.$

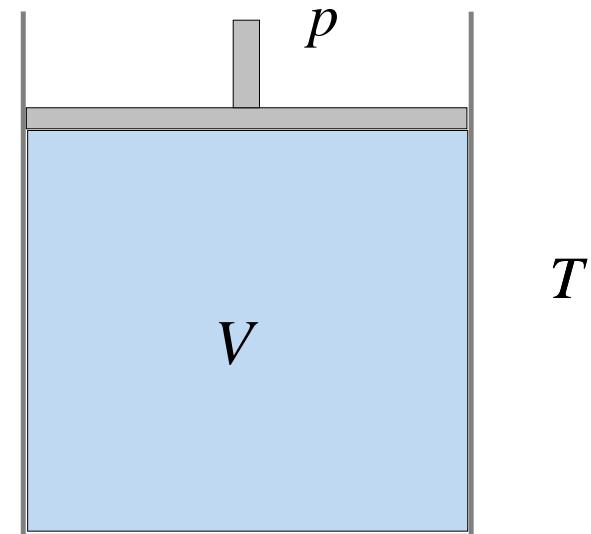
$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

термический коэффициент
давления

Изменение объема при изменении давления при $T = const.$

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

изотермическая сжимаемость



Уравнение состояния записываем в виде $p = p(V, T)$

Дифференцируем по температуре при постоянном давлении

$$0 = \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

$$0 = V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + p \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad \kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad 0 = -\frac{1}{\kappa} \alpha + p \beta$$

$$p \beta \kappa = \alpha$$

То есть достаточно провести только 2 измерения, результат третьего вычисляется

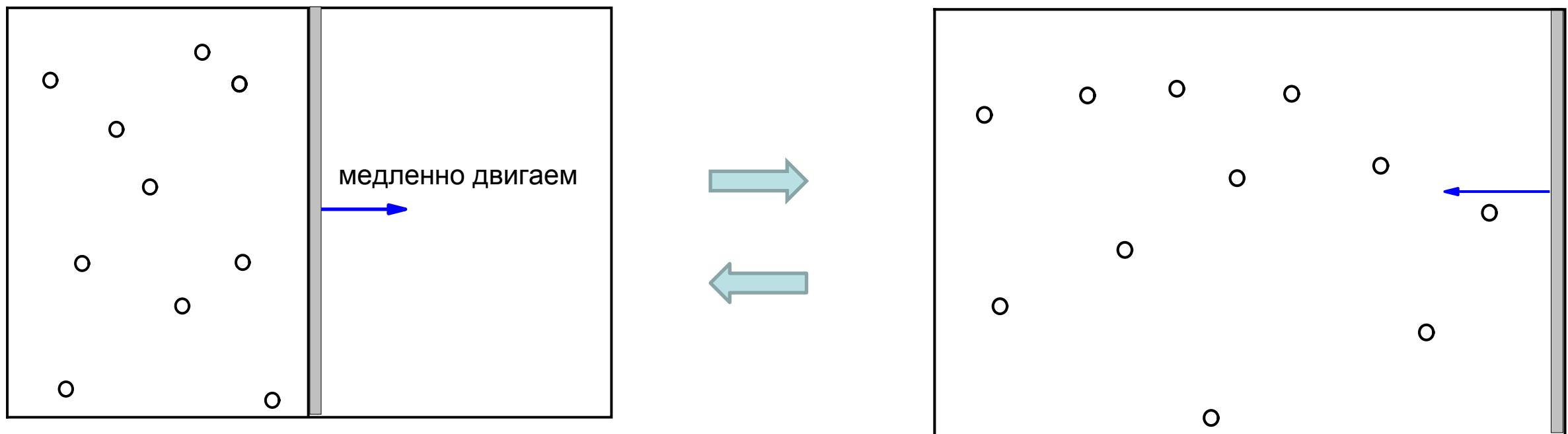
Процессы: равновесные, неравновесные, обратимые и необратимые

Процесс изменения термодинамических параметров называется **равновесным**, или **квазистатическим**, если все параметры системы изменяются физически бесконечно медленно, так что система все время находится в равновесных состояниях.

Пример **неравновесного** процесса – быстро убираем перегородку



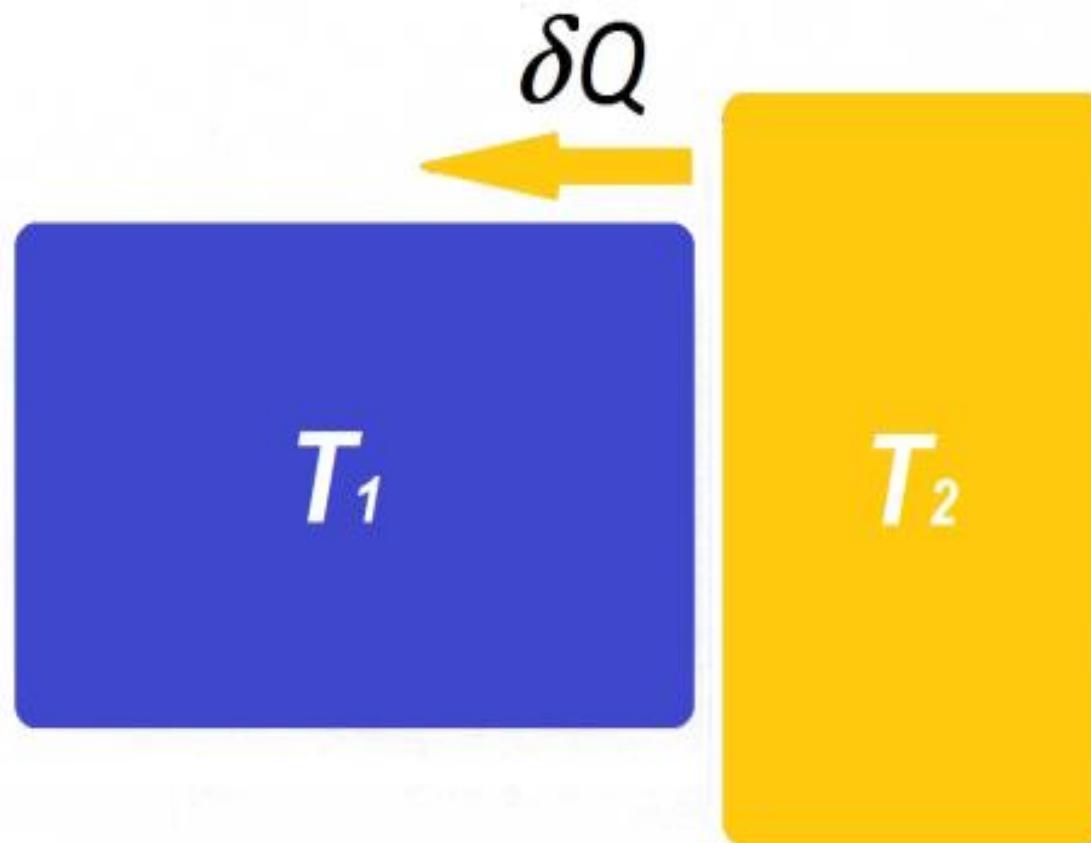
Пример равновесного (квазистатического) процесса – медленно двигаем перегородку



Процесс называется **обратимым**, если при возвращении в исходное состояние система проходит ту же последовательность состояний, что и в прямом процессе. В противном случае процесс называется необратимым.

Равновесность и обратимость синонимами не являются.

Медленный нагрев холодного тела горячим – процесс равновесный, но необратимый



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.

$U = U(T, V, \text{поле сил тяжести}, \dots)$ Калорическое уравнение состояния

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

$$U = \nu c_V T$$

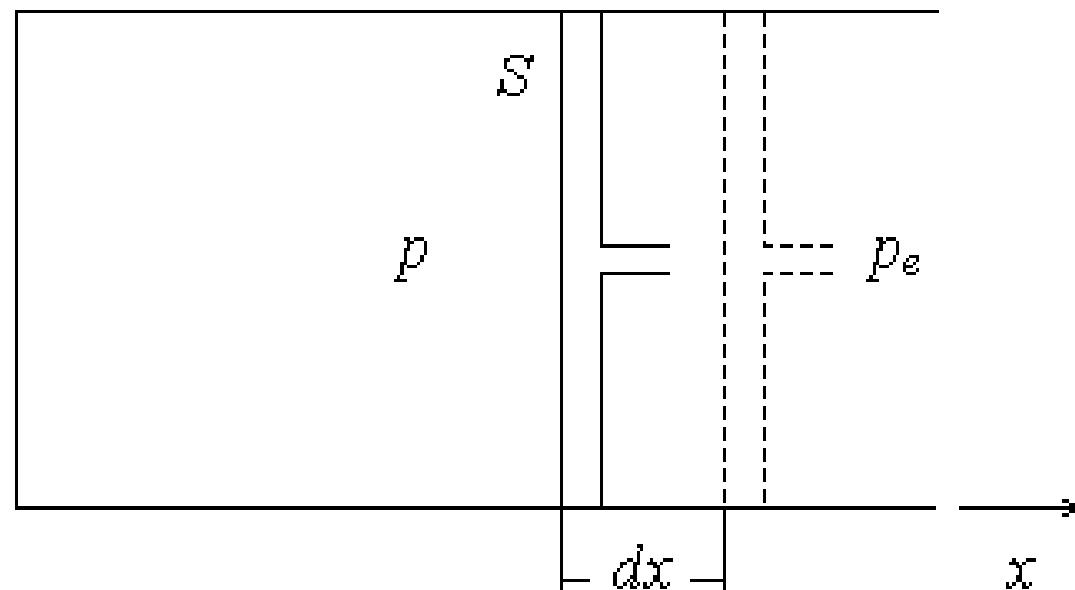
Внутренняя энергия $U(T, V \dots)$ является **функцией состояния** — то есть вполне определенной функцией от $T, V \dots$

Ее изменение при малых изменениях dT, dV, \dots является полным дифференциалом:

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

Работа:

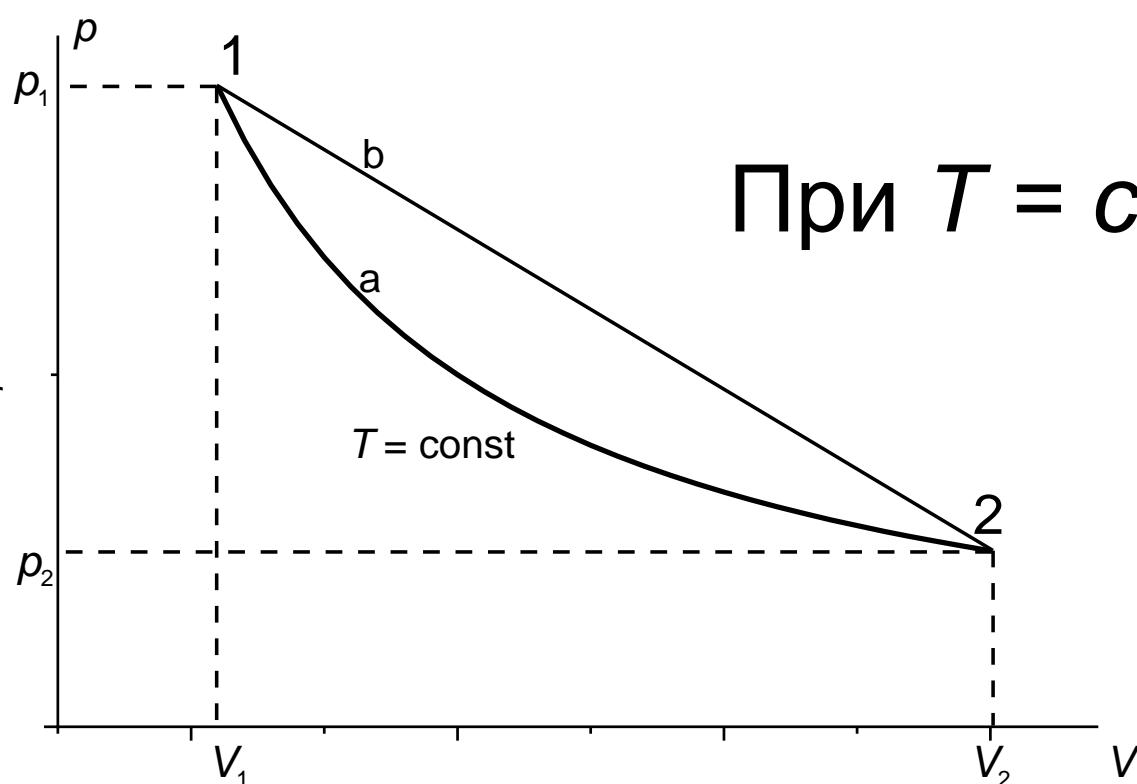
Если находящийся в сосуде под поршнем газ начнет расширяться, он будет совершать работу.



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

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

Работа A зависит от пути перехода системы из начального состояния в конечное – функцией состояния не является.



При $T = const$

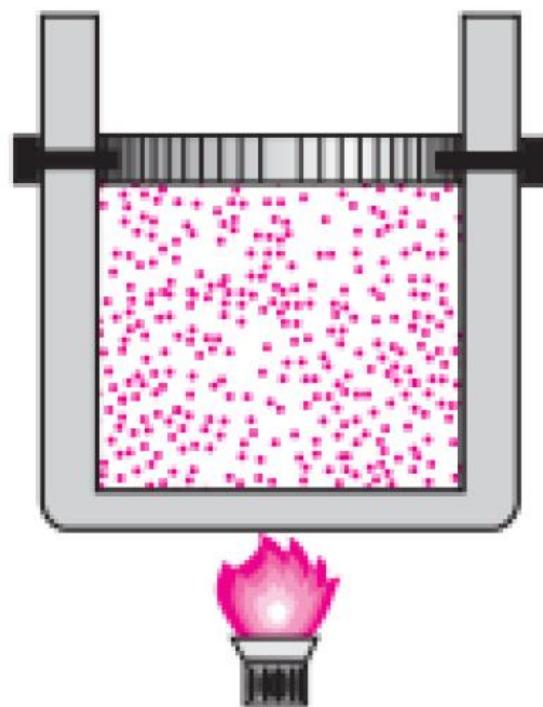
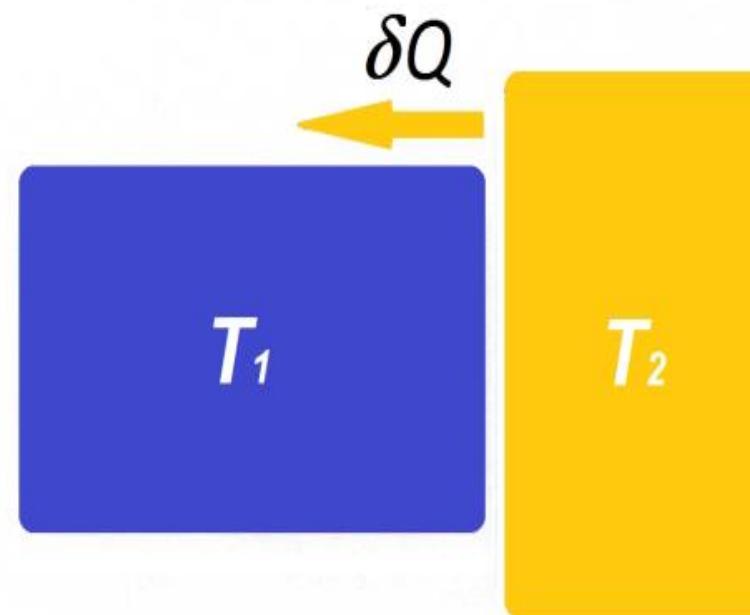
$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \nu RT \int_{V_1}^{V_2} dV / V$$
$$= \nu RT \ln(V_2 / V_1)$$

Величина δA не является полным дифференциалом.

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 .



В технике количество теплоты измеряется в джоулях или в калориях. Калория – внесистемная единица, она равна количеству теплоты, необходимому для нагревания 1 грамма воды на один градус Цельсия,

1 ккал = 4,1868 Дж

Первое начало термодинамики

(закон сохранения энергии)

$$U_2 - U_1 = Q - A$$

$$Q = U_2 - U_1 + A$$

В дифференциальной форме

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

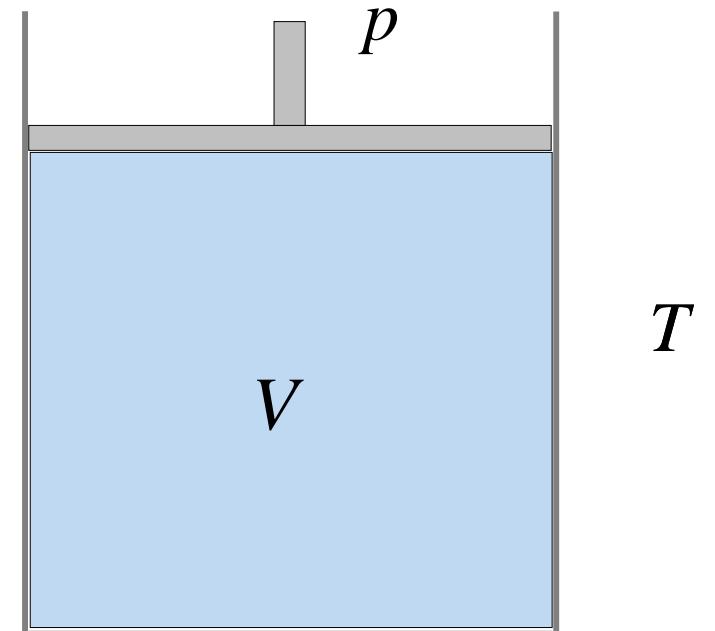
$$dU = \delta Q - pdV$$

$$\delta Q = dU + pdV$$

Теплоемкость процесса

$$c = \frac{\delta Q}{dT}$$

Теплоемкость зависит от процесса
Может изменяться объем,
температура, давление.



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

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 ($V = const$) $\frac{dV}{dT} = 0$

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

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

$$c_p - c_v = R \quad \text{соотношение Майера}$$

Для изотермического процесса, $c_T = \pm \infty$, для адиабатического процесса $c_{ad} = 0$

Адиабатический процесс в идеальном газе

Для одного моля ид. газа первое начало термодинамики: $\delta Q = c_V dT + pdV$.

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

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

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

$$\gamma = c_p / c_V$$

$$c_V + R = c_p$$

$$\gamma pdV + Vdp = 0 \quad \frac{dp}{p} = -\gamma \frac{dV}{V}$$

Решение этого уравнения

$$pV^\gamma = const$$

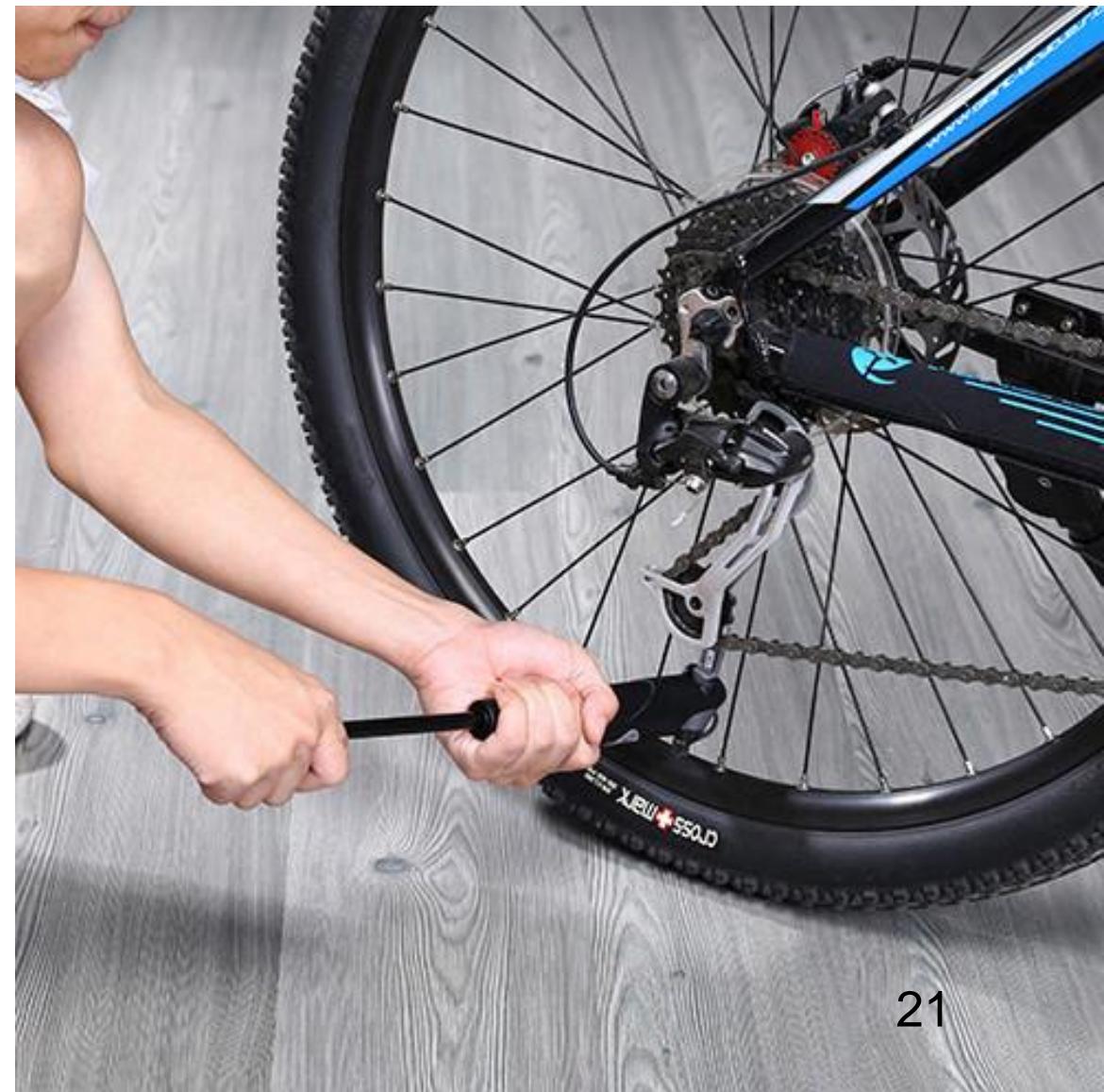
$$pV^\gamma = \text{const}$$

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

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

$$pV = RT \quad \longrightarrow \quad TV^{\gamma-1} = \text{const}$$

Теплоемкость адиабатического процесса равна нулю.



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.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad c = c_V + p \frac{dV}{dT} \quad \text{Будем рассматривать процесс в переменных V-T}$$

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

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

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

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

$$npdV + Vdp = 0$$

Решение

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

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

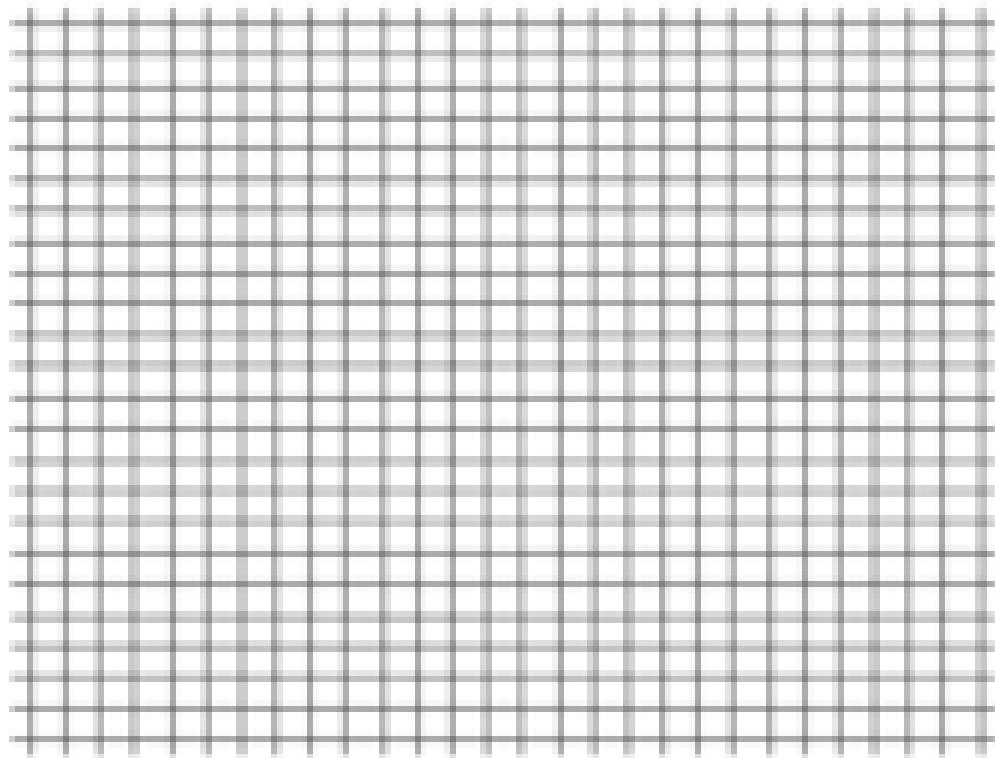
$$n = \frac{c_p - c}{c_v - c}$$

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

Величина n называется показателем политропы

$n = 0$	$p = \text{const}$	$c = c_p$	изобара
$n = 1$	$pV = \text{const}$	$c = \infty$	изотерма
$n = \gamma$	$pV^\gamma = \text{const}$	$c = 0$	адиабата
$n = \infty$	$V = \text{const}$	$c = c_v$	изохора

Скорость звука в газе



Звук – волны сжатия-разрежения

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

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

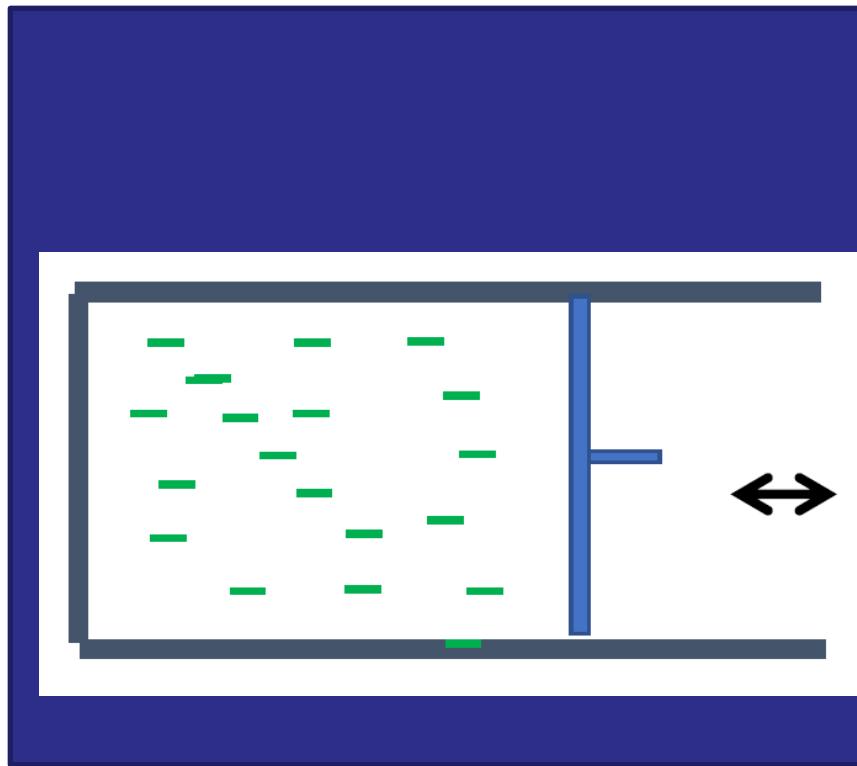
$$\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_{\text{адиаб}} = \gamma \text{const } \rho^{\gamma-1} = \gamma \frac{p}{\rho} \quad v_{\text{зв}} = \sqrt{\gamma \frac{p}{\rho}}$$

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

Циклы, преобразование теплоты в работу

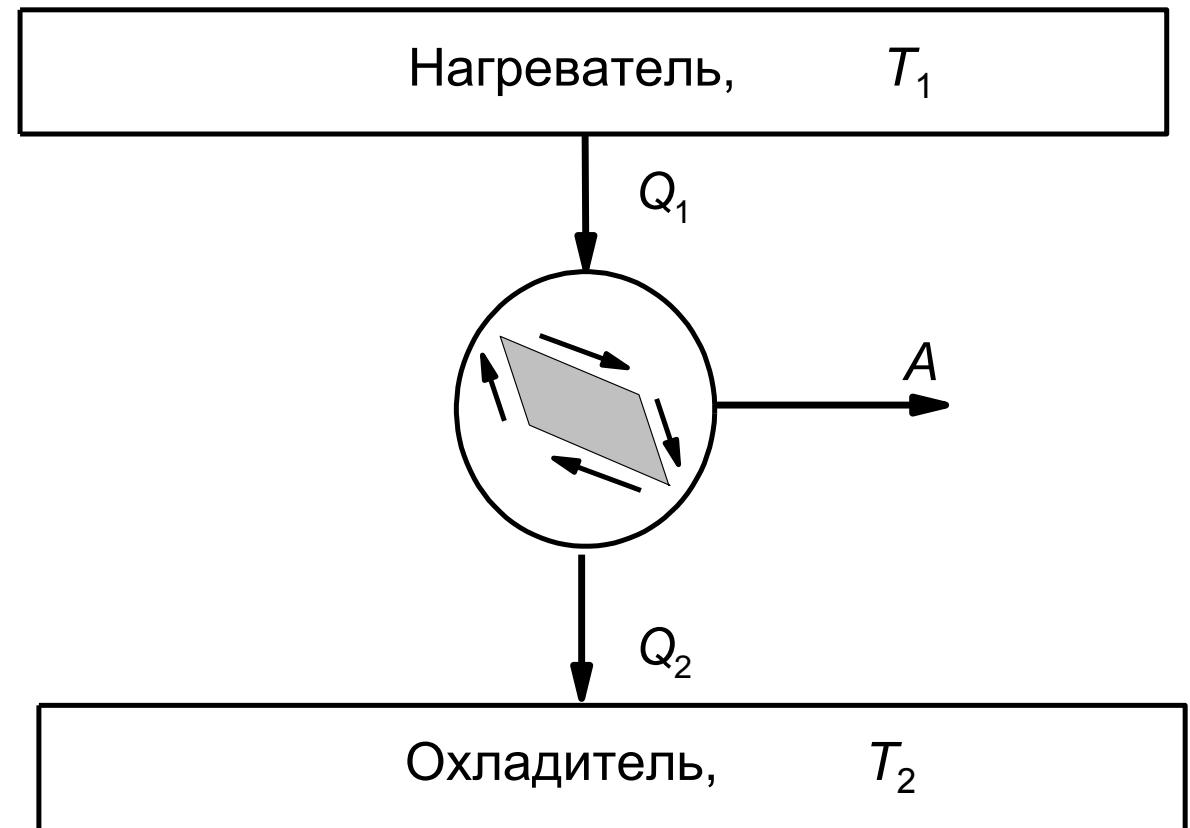
Тепловая машина, цикл Карно

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



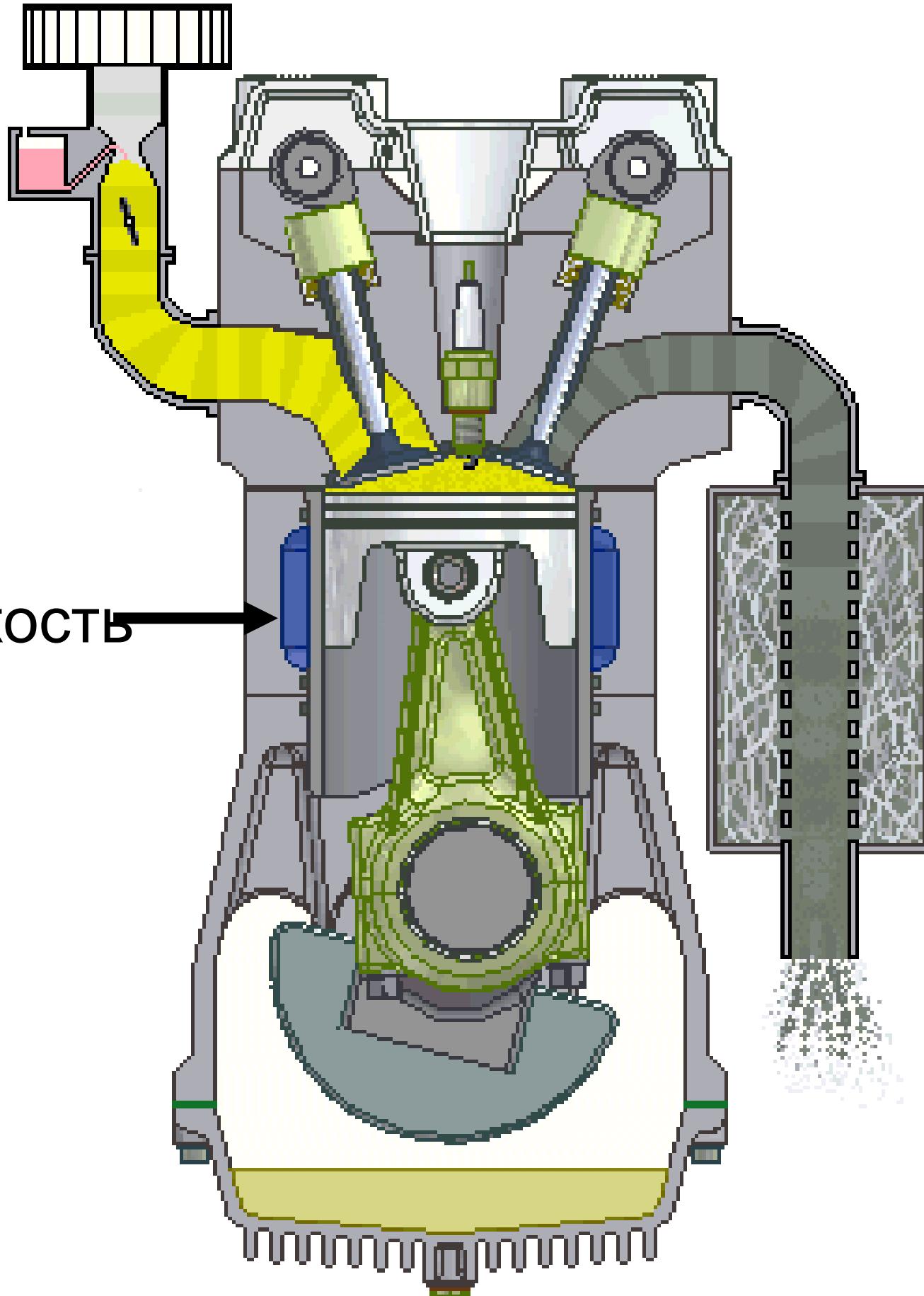
Термостат (тепловой резервуар),
 $T = const$

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



Чтобы работу извлекать много раз, после расширения должно быть сжатие. На это надо затратить работу, $A < 0$. Чтобы баланс был положительный, сжатие надо проводить $T_2 < T_1$ ²⁵

Охлаждающая жидкость



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



Илья Репин. Бурлаки на Волге. 1870-1873.



Василий Перов. Тройка. 1866

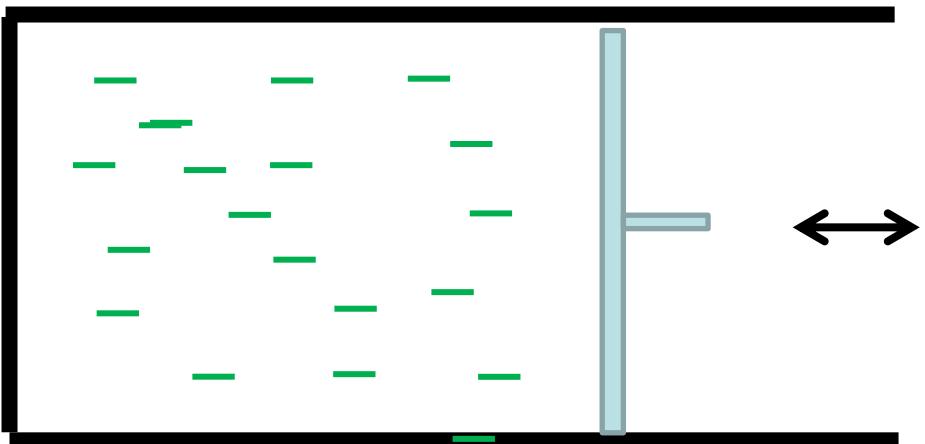


Клод Моне. Гавань. 1864



Александр Орловский. Литография «Путешествие в кибитке».

Тепловые машины все изменили



Современная теплоэлектростанция



Паровой котел



Дизель-генератор



Круизный лайнер Queen Mary 2