

# ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

1. В т.-д. под системой понимают совокупность **макроскопических тел**, которые взаимодействуют и обмениваются энергией между собой и с внешней средой.
2. **Предметом изучения термодинамики** являются закономерности **превращения энергии** в различных физических, химических и других **макропроцессах**. Количественные выводы т.-д. применимы только для **равновесных состояний систем**.
3. В основе т.-д. лежат два закона (начала). Первое начало представляет собой частную форму закона сохранения и превращения энергии, второе начало определяет вероятное направление протекающих в природе макроскопических процессов.

Примерами т.-д. систем являются системы пар – жидкость, жидкость – твердое тело, пар -- твердое тело. Но мы по – прежнему будем рассматривать простейшую модель т.-д. системы, в которой одно макроскопическое тело -- идеальный газ.

## 1.1 Внутренняя энергия термодинамической системы.

Полная энергия любой т.-д. системы складывается из кинетической энергии движения системы как целого, потенциальной энергии системы, обусловленной существованием внешнего силового поля, и внутренней энергии системы:

$$E = E_k + E_{\text{П}} + U$$

**свойства внутренней энергии U:**

1) *Внутренняя энергия системы равна сумме внутренних энергий отдельных её частей* (свойство аддитивности). Так, для газа внутренняя энергия  $U$  складывается из кинетической энергии хаотического движения частиц  $\sum_{i=1}^n T_i$  и потенциальной энергии их взаимодействия  $E_{\text{ВЗ}}$ .

2) Поскольку начало отсчета всякой потенциальной энергии выбирается произвольно, то и *внутренняя энергия определена с точностью до произвольной  $U_0$*  по

$$U = \sum_{i=1}^n T_i + E_{\text{ВЗ}} + U_0$$

3) Внутренняя энергия является *функцией состояния системы*. (Функция состояния – это функция, приращение которой не зависит от пути перехода системы из начального в конечное состояние, а зависит только от этих состояний. Малое приращение такой функции является полным дифференциалом).

Следовательно, изменение внутренней энергии  $\Delta U = U_2 - U_1$  не зависит от характера процесса при переходе системы из состояния 1 в состояние 2, а на малом участке процесса является полным дифференциалом  $dU$ .

### Внутренняя энергия идеального

газа

В идеальном газе молекулы не взаимодействуют друг с другом, за исключением моментов их непосредственного столкновения.

Поэтому внутренняя энергия идеального газа, с точностью до постоянного слагаемого  $U_0$  равна сумме только кинетических энергий теплового движения всех его частиц. Для вычисления внутренней энергии идеального газа массой  $m$  нужно умножить среднюю энергию одной молекулы на число молекул  $N$ :

$$\langle E_k \rangle = \frac{i}{2} kT$$

$$U = \frac{i}{2} kTN + U_0$$
, где  $i$  – число степеней свободы молекулы газа.

Подставив в это выражение  $N = \nu N_A = \frac{m}{\mu} N_A$ , получим:

$$U = \frac{i}{2} \frac{m}{\mu} k N_A T + U_0 = \frac{i}{2} \nu RT + U_0 \quad (1.1)$$

Как видно из (1.1), внутренняя энергия идеального газа для постоянного количества молей зависит только от одного параметра – его абсолютной температуры:  $U = U(T)$ . Это обстоятельство служит основой для выбора начала отсчета внутренней энергии. Принято считать, что внутренняя энергия идеального газа равна нулю, когда ее абсолютная температура равна нулю. Тогда согласно выражению (1.1), постоянное слагаемое  $U_0$  так же равно нулю.

С учетом этого, соотношение для внутренней энергии идеального газа примет вид:

$$U = \frac{i}{2} \frac{m}{\mu} RT = \frac{i}{2} \nu RT \quad (1.2)$$

Используя уравнение Менделеева – Клайперона, из формулы (1.2) находим еще одно выражение для вычисления внутренней энергии идеального газа:

$$U = \frac{i}{2} pV \quad (1.2)^*$$

## 1.2 Работа идеального газа при изменении его объема

Обмен энергией между т.-д. системой и внешними телами происходит двумя путями: либо при совершении работы, либо путем теплопередачи. Макроскопическая работа  $A$  сопровождается перемещением внешних тел и изменением объема системы. Так, при движении поршня, закрывающего сосуд с газом, поршень производит над газом работу.

Пример: в цилиндре под поршнем находится газ, причем давление этого газа больше атмосферного (сжали, потом нагрели).

Определим работу, которую совершают силы давления газа на поршень.

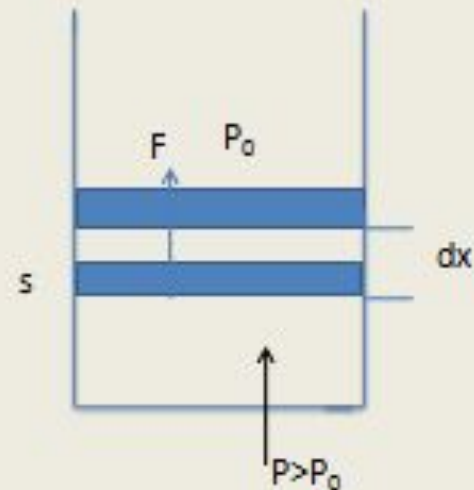


Рис.2

Сила давления

При малом перемещении поршня на  $dx$   
элементарная работа

$$\delta A = F \cdot dx = pSdx = pdV$$

Увеличение объема  $dV=Sdx$ .

Работа положительная,  $\delta A > 0$ , так  
как изменение объёма системы  $dV > 0$ .

**В этом случае система совершает  
работу над окружающими её телами.**

В противоположном случае, когда  $dV < 0$ ,  
работа отрицательная,  $\delta A < 0$ ,  
**окружающие систему тела  
совершают над ней работу.**

Полная работа при изменении объема  
от  $V_1$  до  $V_2$

$$A = \int_{V_1}^{V_2} PdV \quad (1.4)$$

Конкретное выражение для  
определения величины работы  
зависит от вида процесса.

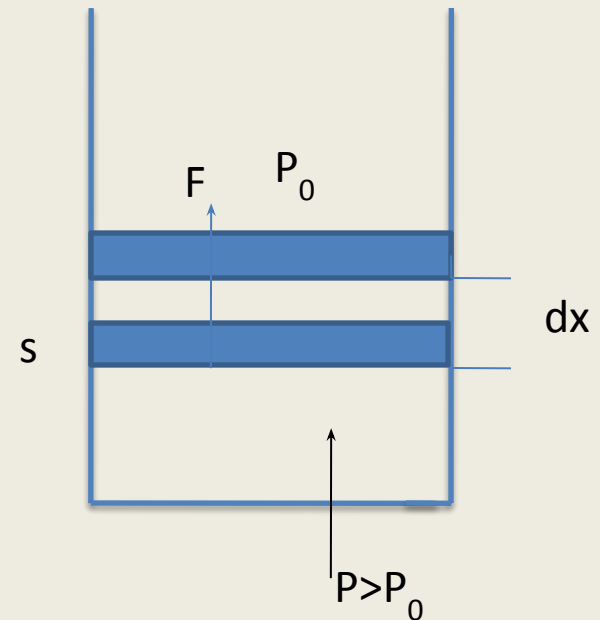


Рис.  
2

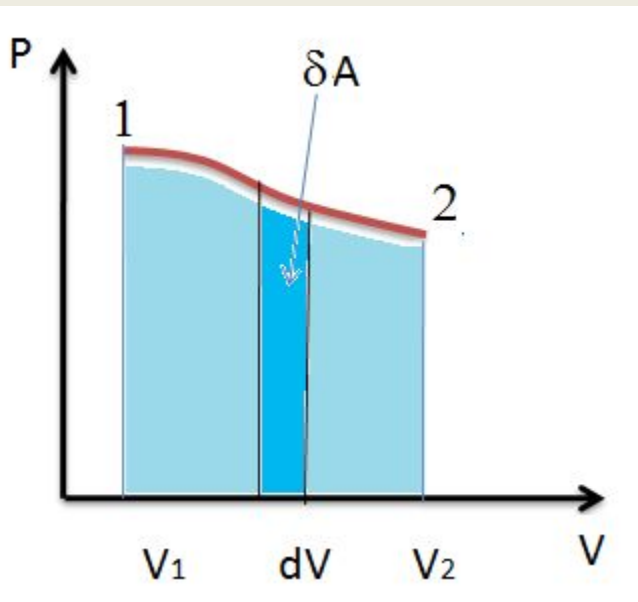


Рис.  
3

Геометрическая интерпретация работы представлена на рис.3 в координатах P-V. **Площадь криволинейной трапеции, ограниченная сверху кривой процесса 1-2 на диаграмме P-V численно равна работе**, совершаемой системой при переходе из состояния 1 в состояние 2 или наоборот, из 2 в 1. Величина работы **зависит** от пути перехода из 1 в 2, **поэтому элементарная работа  $\delta A$  не является полным дифференциалом.**

**Соответственно макроскопическая работа не является функцией состояния системы.**

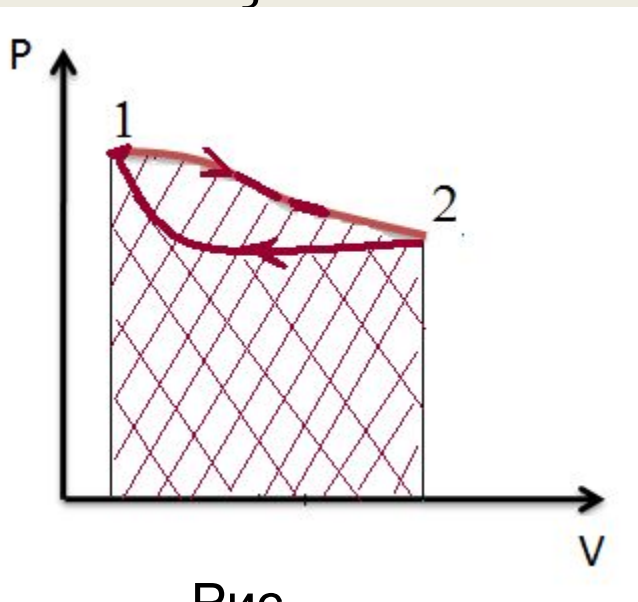


Рис.  
4

**Циклический (круговой) процесс.** При таком процессе (см. рис. 4) макроскопическая работа численно равна площади, охватываемой кривой процесса:

$$A_{11} = A_{12} - |A_{21}|$$

Рассмотрим работу при некоторых процессах в идеальном газе, при неизменной массе газа ( $v = \text{const}$ ).

1. **Изобарный процесс** ( $p = \text{const}$ ). В этом случае из (1.4) непосредственно видно, что  $A_p = p(V_2 - V_1) = \nu R(T_2 - T_1)$ . (1.5)

2. **Изохорный процесс** ( $V = \text{const}$ ). Очевидно, что  $A_v = 0$ .

3. **Изотермический процесс** ( $T = \text{const}$ ). В этом случае  $p = f(V)$ . Из уравнения состояния идеального газа имеем  $p = \nu RT \frac{1}{V}$ .

Подставляя это выражение для давления в (1.4) и интегрируя с учетом, что  $\nu RT = \text{const}$ , получим:

$$A_T = \int_{V_1}^{V_2} \nu RT \frac{dV}{V} = \nu RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \frac{m}{\mu} RT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = p_1 V_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = p_2 V_2 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (1.6)$$

процесс	$P = \text{const}$	$V = \text{const}$	$T = \text{const}$
работа	$p(V_2 - V_1)$	0	$\nu RT \ln(V_2/V_1)$



### ***1.3. Количество теплоты.***

Обмен энергией между системой и внешней средой может быть не связан с перемещением внешних тел и изменением объема системы, т.е. совершением работы. Обмен энергией может происходить путем передачи количества теплоты от более нагретого к менее нагретому телу.

**Количеством теплоты (теплотой)  $Q$**  называется энергия, которая передается от одной термодинамической системы к другой при их непосредственном контакте или путем излучения при теплообмене. Теплообмен и работа есть формы передачи энергии, часто обе формы существуют одновременно. Теплота как и работа не является функцией состояния системы.

Теплота, получаемая телом, считается положительной, отдаваемая телом – отрицательной.

## 1.4.. Первое начало термодинамики (Закон сохранения и превращения энергии применительно к тепловым процессам).

Формулировка

**закон:**  
**Количество теплоты, переданное системе, расходуется на приращение внутренней энергии системы и на совершение ею работы над внешними телами:**

$$Q = \Delta U + A \quad (1.7)$$

Справедливость 1-го начала устанавливается на основе многочисленных опытных данных. Словесная формулировка закона дана для положительных значений  $Q$ ,  $\Delta U$  и  $A$ , но (1.7) справедлива для любых алгебраических значений этих величин.

Для элементарного равновесного процесса:

$$\delta Q = dU + \delta A.$$

Здесь учтено, что т.к. работа не является функцией состояния системы и зависит от вида процесса, то и **теплота не является функцией состояния.**

Если система, например, рабочее тело тепловой машины, совершает круговой процесс  $1 \rightarrow 1$ , то  $\Delta U_{11} = 0$ ,  $Q_{11} = A_{11}$ .

Т.е. в круговом процессе не может  $A_{11} > Q_{11}$ .

Следствие **о невозможности построения вечного двигателя 1-го рода:**

Нельзя построить периодически действующий двигатель который бы совершал работу большую, чем энергия, подводимая к двигателю извне.

## 1.5. Применение первого начала термодинамики к изопроцессам

**1. Изохорический процесс:  $V = \text{const}$ .** Так как  $A_V = 0$ , то на основании (1.7) будем иметь  $Q_V = \Delta U = U_2 - U_1$ , или для элементарного процесса :

$$\delta Q_V = dU = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} R dT$$

Для конечного

процесса:

$$Q_V = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} R (T_2 - T_1) = \frac{i}{2} (p_2 - p_1) V \quad (1.8)$$

Т.о. при изохорическом процессе всё количество теплоты тратится на приращение внутренней энергии

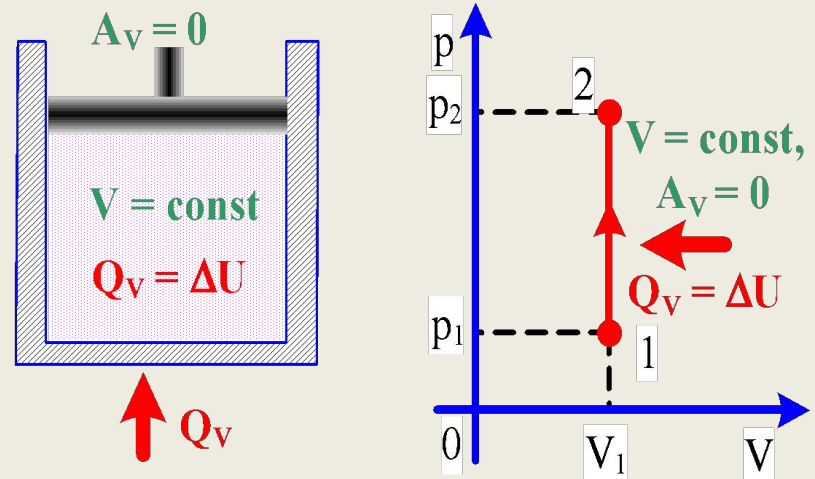


Рис. 1.5

**2. Изобарический процесс:  $p = \text{const}$ .** При изобарическом процессе изменяется и температура и объем газа. Следовательно для элементарного процесса

$$\delta Q_p = dU + p dV = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} R dT + \frac{m}{\mu} R dT = \frac{m}{\mu} \frac{i+2}{2} R dT$$

Тепло, подводимое к системе, идёт на приращение её внутренней энергии и совершение работы

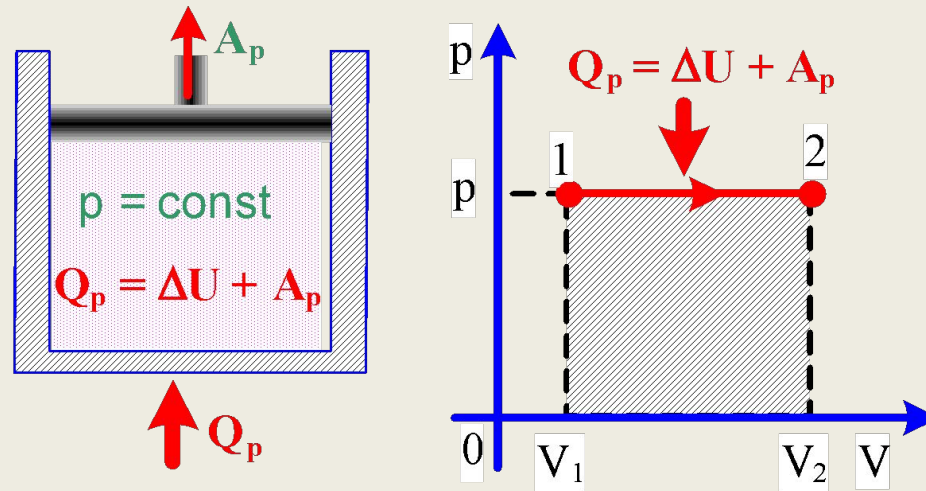


Рис. 1.6

Для конечного процесса:

$$Q_p = \frac{i+2}{2} \nu R (T_2 - T_1) = \frac{i+2}{2} p (V_2 - V_1) = \frac{i+2}{2} A_p \quad (1.9)$$

3. **Изотермический процесс:  $T = \text{const}$ .** Для идеального газа  $\Delta U_T = 0$ ,  
 ПОЭТОМУ  $Q_T = A_T = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1}$   
 Имеем , т.е. все подводимое к идеальному газу  
 тепло

тратится на совершение работы (рис. 1.7).

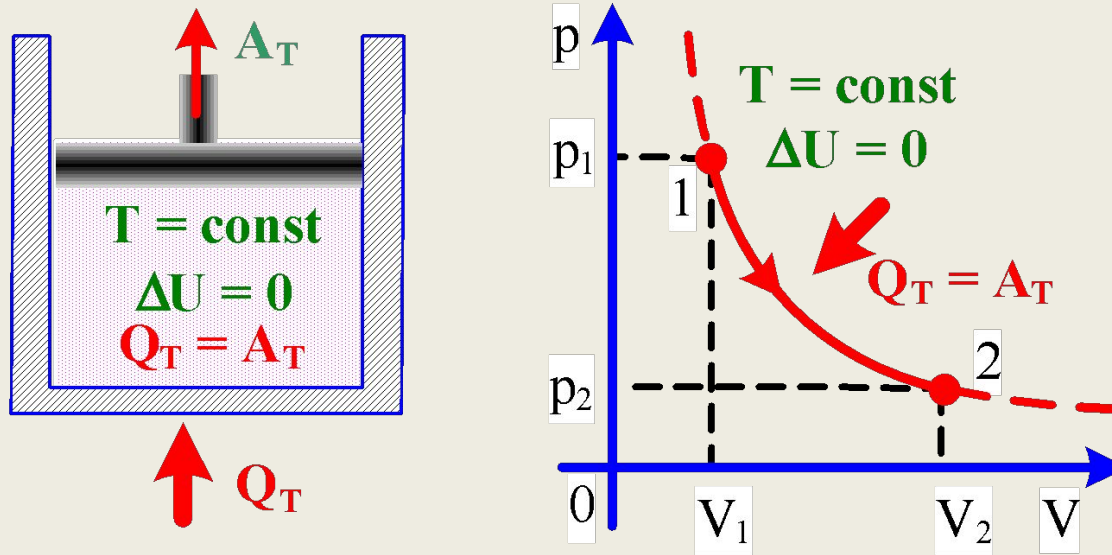


Рис. 1.7

**5. Адиабатический процесс** – процесс, происходящий без теплообмена с окружающей средой ( $Q = 0$ ), а поэтому  $A_Q = -\Delta U$ , или для элементарных процессов

$$\delta A_Q = -dU.$$

Таким образом, при адиабатическом процессе система может совершить работу над внешними телами только за счёт убыли её внутренней энергии (рис.1.8).

Более подробно адиабатический процесс будем рассматривать далее.

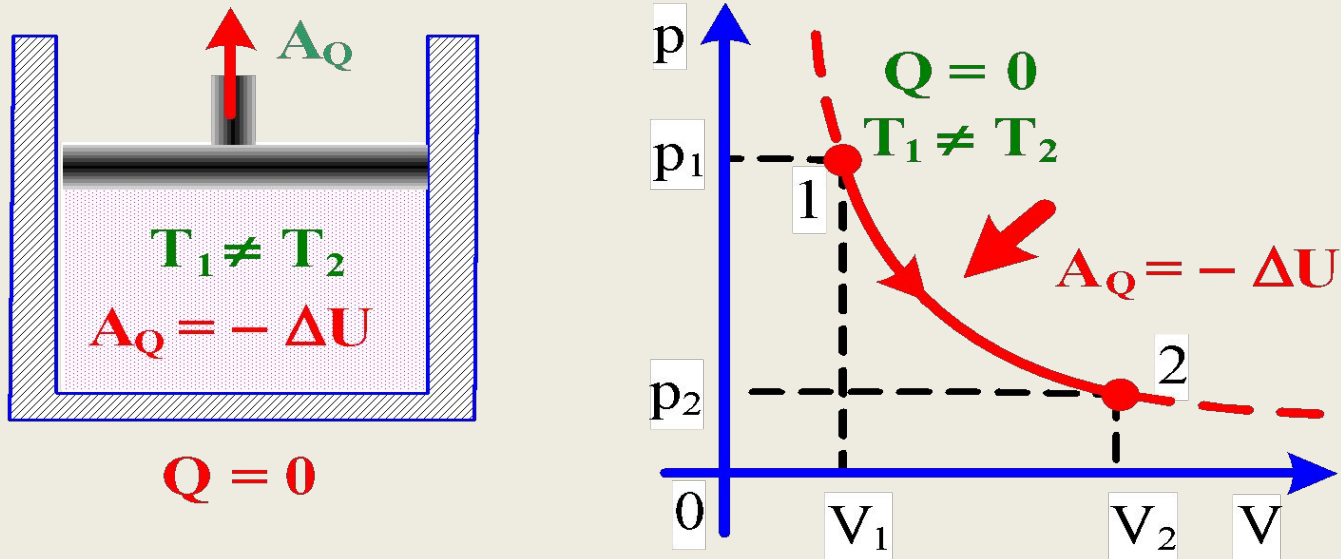


Рис. 1.8

## 1.6 Теплоемкость системы. Классическая теория теплоемкости и ее ограниченность.

Теплоемкостью системы называется величина, равная количеству теплоты  $\delta Q$ , которое надо сообщить этой системе, чтобы повысить его температуру на один градус.

$$C_c = \frac{\delta Q}{dT} \quad (1.10)$$

где  $dT$  - изменение температуры системы. Измеряется в Дж/К.

Т.к. теплота  $Q$  не является функцией состояния, то и **теплоемкость не является функцией состояния** (см. (1.10)), т.е. зависит от характера процесса, в котором участвует система.

**Удельная теплоемкость** - теплоемкость единицы массы, то есть одного килограмма вещества, единица измерения Дж/кг·К .

$$c = \frac{dQ}{m dT} \quad (1.11)$$

**Молярная теплоемкость** - теплоемкость одного моля вещества, единица измерения Дж/моль·

$$C_\mu = \frac{dQ}{\nu dT} \quad (1.12)$$

Из (1.11) и (1.12) следует

$$\frac{dQ}{dT} = mC = \nu C_{\mu}$$

Учитывая, что  $m = \nu\mu$ , из последнего выражения получим связь удельной и молярной теплоемкостей:

$$C_{\mu} = \mu C \quad (1.13)$$

Рассмотрим классическую теорию теплоемкости. Найдем молярные теплоемкости идеального газа для разных изопроцессов.

1) Изотермический процесс.  $T = \text{const}$ ,  $dT = 0$ .

$$C_{T\mu} = \frac{dQ}{\nu dT} = \frac{dQ}{0} = \infty$$

Сообщение системе даже очень большого количества теплоты не приводит к изменению ее температуры. Поэтому теплоемкость ее бесконечно велика.

2) Изохорический процесс. Объем системы не изменяется,  $dV = 0$

$$C_{V\mu} = \frac{dQ}{\nu dT} = \frac{dU}{\nu dT} = \frac{\nu \frac{i}{2} R dT}{\nu dT} = \frac{i}{2} R \quad (1.14)$$



### 3) Изобарический процесс. $P = \text{const.}$

$$C_{p\mu} = \frac{dQ}{\nu dT} = \frac{\nu \frac{i+2}{2} R dT}{\nu dT} = \frac{i+2}{2} R \quad (1.15)$$

Из соотношений (1.14) и (1.15) следует:

-- молярные теплоемкости идеального газа не зависят от температуры и природы газа, а только от числа его степеней свободы;

-- связь молярных теплоемкостей  $C_{p\mu}$  и  $C_{V\mu}$  :

$$C_{p\mu} = C_{V\mu} + R \quad (1.16)$$

Это соотношение называется уравнением Майера. Из него видно, что  $C_{p\mu} > C_{V\mu}$  на величину  $R$ . Действительно, при изобарическом процессе для нагрева 1 моля вещества на требуется больше теплоты, т.к. в этом процессе, в отличие от изохорного, кроме нагрева газа еще и совершается газом работа.

4) Адиабатический процесс. Это процесс, протекающий в изолированной системе, теплообмен с внешней средой отсутствует,  $\delta Q = 0$ , а изменение температуры  $dT$  отлично от нуля.

Поэтому теплоемкость  $C_Q = 0$ .

Итак, согласно изложенной **классической теории теплоемкости**, молярная теплоемкость идеального газа при  $V=\text{const}$  независимо от природы газа должна быть постоянна и кратна  $R/2$ . Кроме того, для разных газов, молекулы которых состоят из одинакового числа атомов, теплоемкости должны быть одинаковы.

Однако экспериментальные данные показывают отличия от классической теории теплоемкости. Особенно проявляются эти отличия при исследовании зависимости теплоемкости от температуры.

Характерный экспериментальный вид такой зависимости молярной теплоемкости двухатомного газа  $C_{\mu V}$  от температуры представлен на рис. 1.9. Как видно, теплоемкость не зависит от температуры только в определенных интервалах температур (участки I, II, III). В широком интервале температур молярная теплоемкость изменяется, давая в различных диапазонах температур экспериментальные значения, что свидетельствует о росте числа степеней свободы двухатомной молекулы с повышением температуры.

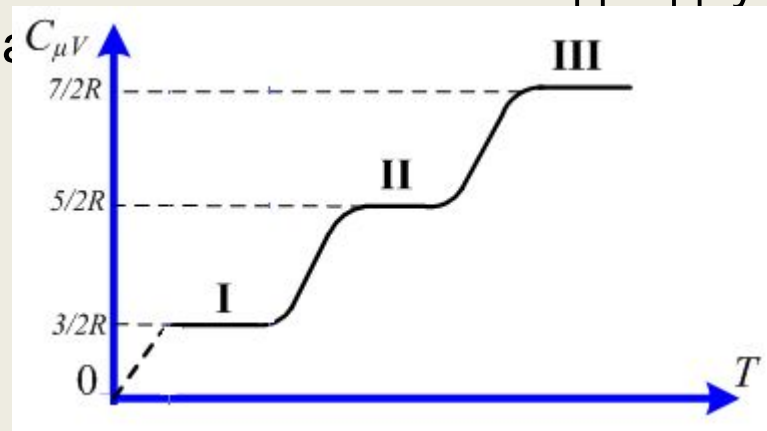


Рис.1.  
9

При низких температурах для поведения молекул характерно поступательное движение (участок I), по мере роста температуры (нормальные условия) «размораживаются» вращательные степени свободы, появляется вращательное движение (участок II). При более высоких температурах начинают возбуждаться колебания атомов в молекулах относительно друг друга (участок III). При дальнейшем нагревании молекулы диссоциируют на ионы.

Объяснение может быть дано только на основе **квантовомеханического подхода**. Рассмотрим коротко только качественную сторону вопроса.

Согласно квантовой механике системы, состоящие из микроскопических (квантовых) частиц не могут иметь произвольных значений энергии. Энергия отдельных частиц (молекул) может принимать лишь строго определенный, дискретный набор значений и может меняться скачкообразно от одного возможного значения к другому. Эти значения энергии называются **энергетическими уровнями**.

Энергетические уровни разделены между собой интервалами  $\Delta E$  запрещенных энергий. Для поступательного, вращательного и колебательного видов движения молекул соответствующие энергетические уровни (интервалы разрешенных энергий), разделенные интервалами запрещенных энергий, находятся в характерном для молекул многих газов соотношении:

$$\Delta E_{\text{пост}} \ll \Delta E_{\text{вращ}} \ll \Delta E_{\text{колеб}}$$

Энергетические уровни, соответствующие определенному виду движения, возбуждаются в среднем при температурах не ниже:

$$T_{\text{пост}} = \frac{\Delta E_{\text{пост}}}{k}; \quad T_{\text{вращ}} = \frac{\Delta E_{\text{вращ}}}{k}; \quad T_{\text{колеб}} = \frac{\Delta E_{\text{колеб}}}{k},$$

которые находятся в таком же соотношении, что и разрешенные энергетические интервалы:

$$T_{\text{пост}} \ll T_{\text{вращ}} \ll T_{\text{колеб}}$$

Теперь можно точнее объяснить ступенчатую зависимость теплоемкости двухатомного газа от температуры: при низких температурах газ ведет себя как одноатомный, при увеличении температуры одновременно с ростом интенсивности поступательного движения начинают возбуждаться вращательные уровни энергии ( сравнительно плавный переход от участка I к участку II ). Когда температура повысится до значений, при которых все вращательные уровни энергии будут возбуждены, теплоемкость снова становится постоянной и соответствует двухатомному газу с жесткими связями между атомами в молекуле. При дальнейшем росте температуры ситуация повторяется для колебательных уровней энергии.

# 1.7 Адиабатический процесс. Уравнение Пуассона.

Адиабатическим называют процесс, идущий без теплообмена с окружающей средой

$$Q = 0$$

Первое начало термодинамики

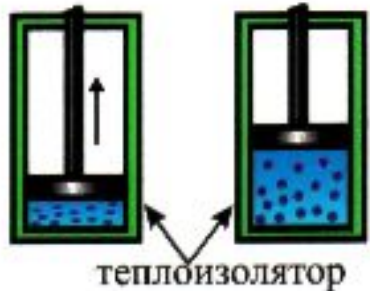
$$\delta Q = dU + \delta A$$

$$\delta Q = 0$$

$$\delta A = -dU$$

$$dV > 0, dT < 0$$

$$dV < 0, dT > 0$$



Получим уравнение адиабаты.

$$pdV = -\frac{m}{\mu} C_V dT \quad (1.17)$$

Далее продифференцируем уравнение Менделеева-Клапейрона  $\frac{m}{\mu} RT$  ( ):

$$PdV + VdP = \frac{m}{\mu} R \cdot dT \quad (1.18).$$

Делим почленно (1.18) на (1.17):

$$\frac{pdV + Vdp}{pdV} = -\frac{R}{C_V} = -\frac{C_p - C_V}{C_V};$$

$$1 + \frac{Vdp}{pdV} = -\frac{C_p}{C_V} + 1;$$

$$\frac{dp}{p} = -\frac{C_p}{C_V} \frac{dV}{V};$$

## Отношение теплоемкостей

$$\frac{dp}{p} = -\frac{C_p}{C_V} \frac{dV}{V};$$

$$\frac{i+2}{i} = \frac{C_P}{C_V} = \gamma \quad (1.19)$$

называется **показателем адиабаты**, характерной для каждого газа величиной, зависящей только от числа степеней свободы молекулы.

С учетом (1.19) дифференциальное уравнение можно записать так

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

После интегрирования обеих частей уравнения получим:

$$\ln p + \gamma \ln V = \ln C \quad \text{или} \quad \ln(PV^\gamma) = \ln C$$

(здесь  $C$ - константа интегрирования).

Итак, **уравнение Пуассона** для равновесного адиабатического процесса: имеет вид

$$PV^\gamma = \text{const} \quad (1.20)$$

Уравнению (1.20) можно придать другой вид, используя уравнение Менделеева-Клапейрона.

Выразим из уравнения М.-К. давление  $p = \frac{m}{\mu} \cdot \frac{RT}{V}$  и подставим в (1.20):

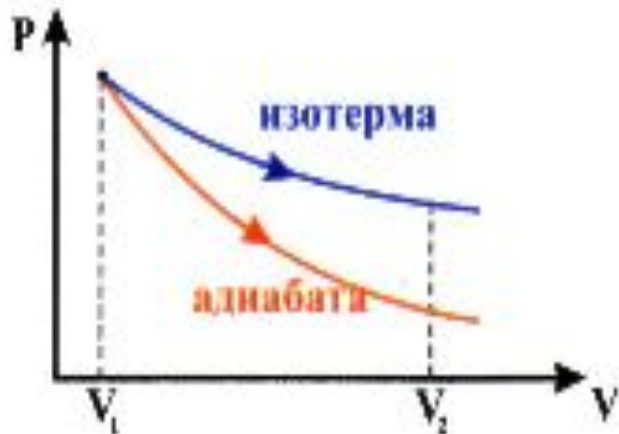
$$TV^{\gamma-1} = \frac{\mu}{mR} = const_1$$

Поскольку показатель адиабаты всегда больше единицы, из последнего уравнения ясно видно, что газ охлаждается при расширении и нагревается при сжатии.

Аналогично выражая из уравнения М.-К. объем и подставляя его в (1.20) получим еще одно уравнение для адиабатического процесса:

$$T^{\gamma} P^{\gamma-1} = const_2$$

График адиабатического процесса в координатах P-V имеет более



крутой вид по сравнению с изотермой (рис.1.10). Это объясняется тем, что при адиабатическом расширении  $\downarrow p$  обусловлено не только  $\uparrow V$ , как в изотермическом процессе, но и охлаждением газа.

Рис.  
1.10

**PS.** Применять уравнение Пуассона к реальным процессам надо с осторожностью, так как необходимо здесь выполнение двух взаимоисключающих требований:

- процесс должен быть достаточно медленным, чтобы его можно было считать квазиравновесным;
- процесс должен быть достаточно быстрым, чтобы можно было пренебречь теплообменом с внешней средой (условие адиабатичности).



Вычислим работу, совершаемую идеальным газом при адиабатическом процессе.

$$\delta A = -dU = -\frac{m}{\mu} C_V dT ;$$

Для конечного процесса:

$$A_{12} = \frac{m}{\mu} C_V (T_1 - T_2) \quad (1.21)$$

Поскольку при адиабатическом процессе меняются все три макропараметра –  $p, V, T$  – можно работу выразить, например, через  $T$  и  $V$ .

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}; \quad T_2 = T_1 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}$$

Подставляем последнее выражение в (1.21) :

$$A_{12} = \nu C_V T_1 \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right]$$

Можно также получить выражение для работы при адиабатическом процессе в переменных  $p$  и  $V$ ;  $T$  и  $p$  .