

Лекция **13**

ТЕРМОДИНАМИКА

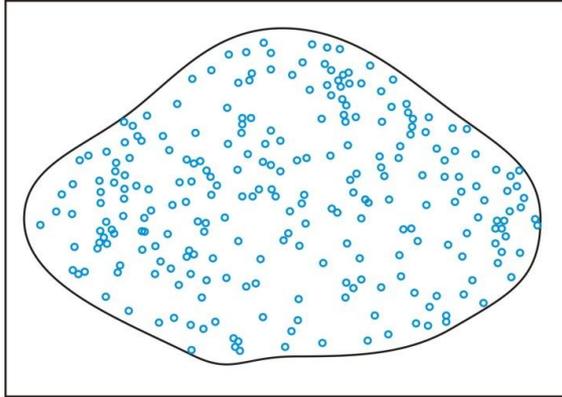
Элементы термодинамики

Задача термодинамики – изучение свойств тел (систем), характеризуемых набором макроскопических параметров, на основе так называемых законов (начал) термодинамики.

Место термодинамики в естествознании

1. Введено понятие температуры (нулевой закон термодинамики).
2. Дана формулировка закона сохранения энергии в общем виде – **1 - закон термодинамики**
3. Определено направление процессов – **2 - закон термодинамики**. Он абсолютен термодинамически и не абсолютен статистически.
4. **3 - закон** указывает на ограничение процессов.
5. В дополнение к макроскопическим параметрам p , V , T введены термодинамические функции – функции состояния системы U , S и другие.

Внутренняя энергия. Работа



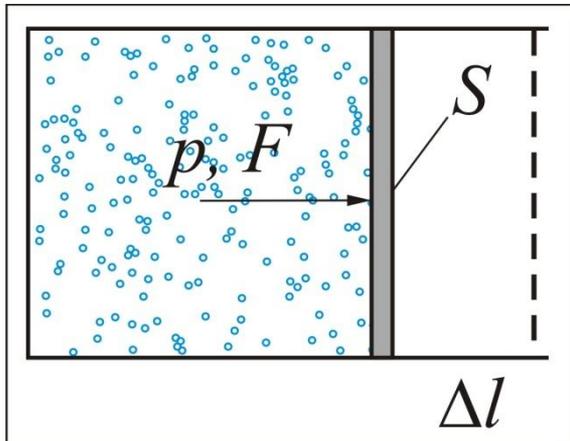
$$U_{\text{вн.}} = U_{\text{к.}} + U_{\text{вз.}} + U_{\text{вн.мол.}} = U$$

для идеального газа $E_{\text{п}} \Rightarrow U_{\text{вз.}} = 0$

Кинетическую энергию $E_{\text{к}}$ – системы как целого не учитывают, поскольку при этом внутренняя энергия $U_{\text{вн.}}$ не меняется, т.к. и неизменна $U_{\text{вн.мол}}$

Итак, для моля (кмоля) газа:

$$E_{\text{к}} = \frac{i}{2} kT \Rightarrow U = \frac{i}{2} RT \quad i = n_{\text{пост.}} + n_{\text{вращ.}} + 2n_{\text{колеб.}}$$



Работа по расширению газа равна:

$$\Delta A = F \Delta l = pS \Delta l = p \Delta V$$

S – площадь поршня

p – давление под поршнем

$$\delta A = p dV = \delta A \quad (13.1)$$

Теплота

Совокупность микроскопических процессов (т.е. захватывающих не все тело сразу, а только отдельные группы молекул), приводящих к передаче энергии от тела к телу – от одной части тела к другой, называется **теплообменом**.

Q – **теплота** – энергия в специфической форме, в виде хаотического молекулярного движения.

1-е начало термодинамики

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta A \Rightarrow \delta Q = dU + \delta A \quad (13.2)$$

$$\delta Q = dU + pdV \quad (13.2a) \quad pdV = dU - \delta Q \quad (13.2 a)$$

Теплоемкость

Теплоемкость тела (вещества) – величина, равная количеству тепла, которое необходимо передать телу, чтобы повысить его температуру на один градус. Характеристичной является **молярная (удельная) теплоемкость:**

$$C = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right); \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = C_V \text{ – молярная}; \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = C_p \text{ – молярная}$$

$$\left(\frac{\delta Q}{mdT} \right)_V = c_V \text{ удельная} = \frac{1}{M} C_V; \left(\frac{\delta Q}{mdT} \right)_p = c_p \text{ удельная} = \frac{1}{M} C_p$$

$$V = const \quad C_V \Rightarrow \delta Q = dU + p \underset{\downarrow 0}{dV} \quad \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V \quad (13.3)$$

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p \quad \delta Q = dU + pdV$$

$$U = U(V, T) \quad dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \quad (13.4)$$

Теплоемкость

$$\begin{aligned}\delta Q &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + p dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] dV = \\ &= C_V dT + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] dV\end{aligned}$$

По определению $C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p$,

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p = C_V + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (13.5)$$

Здесь $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ – величина, определяемая экспериментально из изобарического теплового расширения газа

Теплоемкость

Для идеального газа:

$$U = \frac{i}{2}RT \quad C_V = \frac{i}{2}R; \quad pV_m = RT \Rightarrow V_m = \frac{RT}{p} \Rightarrow \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p}$$

Здесь i – число степеней свободы молекул газа

$$C_p = C_V + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \cdot \left[\left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p} \right]$$

но поскольку $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$ $C_p = C_V + R$

$$C_p - C_V = R \quad \text{– уравнение Майера} \quad (13.6)$$

$$\frac{C_p}{C_V} = \frac{\left(\frac{i}{2}R + R \right)}{\frac{i}{2}R} = \frac{i+2}{i} = \gamma \quad (13.7)$$

Работа, совершаемая в Изо-процессах

$$\delta A = pdV \quad \text{Процесс:} \quad p_1V_1T_1 - p_iV_iT_i - p_2V_2T_2$$

$$\text{Рассматриваем только равновесные:} \quad p_iV_iT_i = const$$

Изо - процессы:

$$\text{Изо-}V: \quad V = const \quad \delta A = 0 \quad \text{т.к.} \quad dV = 0 \quad (13.9)$$

$$\text{Изо-}p: \quad p = const$$

$$A = \int_1^2 pdV = p(V_1 - V_2) = \int_1^2 RdT = R(T_1 - T_2) \quad (13.10)$$

$$\text{Изо-}T: \quad p_1V_1 = p_2V_2 \quad pV_m = RT \quad pdV_m = RdT$$

$$\delta A = pdV \quad A = RT \int_1^2 \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (13.11)$$

Адиабатический процесс

Адиабатические процессы – это процессы, происходящие без теплообмена с внешней средой:

$$\delta Q = 0 \quad \delta Q = dU + pdV \Rightarrow dU + pdV = 0 \quad (13.12)$$

$$C_V dT + pdV_m = 0 \Rightarrow dT + \frac{p}{C_V} dV_m = 0 \Rightarrow dT + \frac{RT}{C_V} \frac{dV}{V} = 0$$

т.к. $pV_m = RT$ но $\frac{dV_m}{V_m} = \frac{dV}{V}$

$$\frac{dT}{T} + \frac{R}{C_V} \frac{dV}{V} = 0; \quad \frac{dT}{T} + \left(\frac{C_p - C_V}{C_V} \right) \frac{dV}{V} = 0 \Rightarrow \frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0$$

$$TV^{\gamma-1} = const \quad (13.13) \quad \text{но } pV/T = const \text{ и } pV^\gamma = const \quad (13.13 \text{ a})$$

Уравнения 13.13 и 13.13а – наз. уравнениями Пуассона

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} \quad \delta A = dU = -C_V dT \quad (13.14) \quad A = C_V (T_1 - T_2) \quad (13.14 \text{ a})$$

Политропные (политропические) процессы

Политропные (политропические) процессы – процессы, протекающие при постоянной теплоемкости C :

$$pV^n = const \quad \forall \leq n \leq \quad (13.15)$$

$$n = \frac{C - C_p}{C - C_V} \quad (13.16) \quad C = \frac{nC_V - C_p}{n - 1} \quad (13.17)$$

Здесь C – теплоемкость при произвольном процессе.

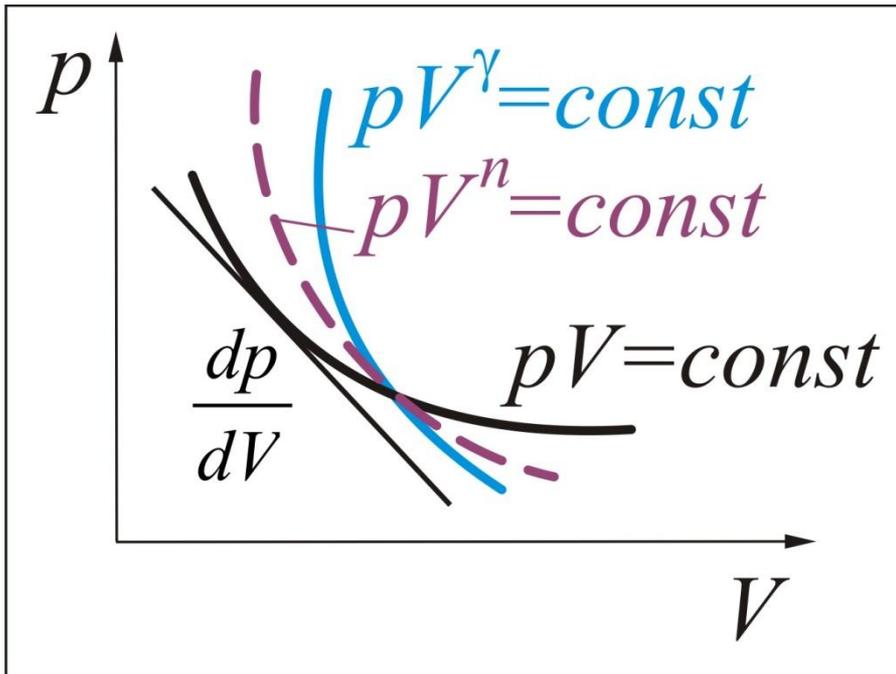
$$\text{Если } n = 1 \quad C_T = \pm\infty$$

т.е. Изо- T процессу соответствует бесконечная величина теплоемкости C_T .

Адиабатический процесс идет без теплообмена и теплоемкость равна 0. Это следует и из уравнения 13.16.

$$n = \gamma = \frac{C - C_p}{C - C_V} \Rightarrow \frac{C_p}{C_V} \quad \text{при } C = 0$$

Адиабатические и политропные процессы



$pV = \text{const}$ для изотермы

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

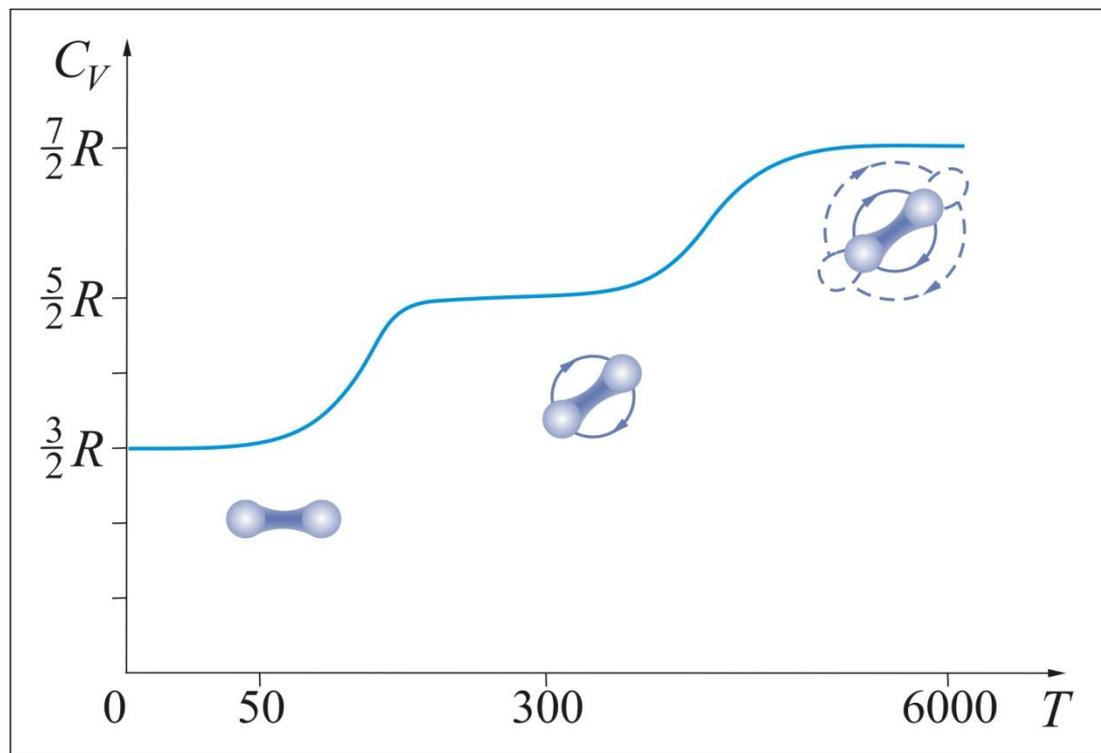
$pV^\gamma = \text{const}$ для адиабаты

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

γ – показатель адиабаты

$pV^n = \text{const}, 1 < n < \gamma$, ур - е политропы

Теплоемкость. Квантовомеханическое представление



H_2 – линейная молекула

n – колебательные уровни



Термодинамика. Предыстория

Эволюция основного закона природы – Закона сохранения вещества и энергии:

1686 – Г. Лейбниц (философ, математик, физик...) – установил Закон сохранения механической энергии.

1756 – М. Ломоносов (физико-химик, ...) – экспериментально установил Закон сохранения вещества, указав на некорректность более ранних опытов Р. Бойля.

1773 – А.-Л. Лавуазье (естествоиспытатель, химик) повторил опыты и подтвердил выводы Ломоносова.

1842 – Р. Майер (врач). Впервые опубликовал формулировку Закона сохранения энергии в общем виде: «Энергия в изолированных системах не может увеличиваться или уменьшаться, а может переходить из одного вида в другой». Закон получил известность в 1848 г.

1847 – Г. Гельмгольц (физик... врач...). Ввел понятие «внутренняя энергия» и дал свою трактовку Закона сохранения энергии.

Термодинамика. Предыстория

Формулировка Р. Майера:

«Движение, теплота, и, как мы намерены показать в дальнейшем, электричество представляют собой явления, которые могут быть сведены к единой силе, которые изменяются друг другом и переходят друг в друга по определенным законам. Всеобщий закон природы, не допускающий никаких исключений, гласит, что для образования тепла необходима известная затрата. Эту затрату, как бы разнообразна она ни была, всегда можно свести к двум главным категориям, а именно, она сводится либо к химическому материалу, либо к механической работе (с учетом астрономических явлений)».

Предтеча открытия основного закона природы

В путешествии на шхуне Майер отметил, изучая работы Лавуазье, что при жарких температурах происходит меньшее потребление энергии. По прибытии на сушу у членов экипажа началась лихорадка и с лечебными целями делали кровопускания. Майер обнаружил, что во время осуществления кровопускания венозная кровь очень яркая, насыщенная, похожа на артериальную. Он сделал заключение, что в условиях жаркого климата **кислорода из крови на окислительные процессы тратится меньше. Далее пришел к выводу, что энергия, которая поступает в организм, равна тому количеству энергии, которое выделяется. Изучение чисто физиологических явлений и легли в основу фундаментального закона сохранения и превращения энергии.**