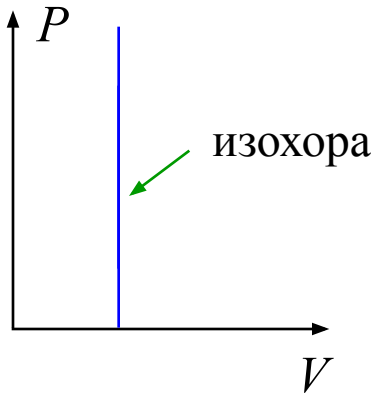
Процессы

Квазистатический или *квазиравновесный* процесс – бесконечно медленный процесс такой, что система всегда находится в состоянии равновесия.

Квазистатический процесс является *обратимым* – систему и внешние тела можно привести в исходное состояние через обратную последовательность состояний.

Изохорический процесс (V = const)

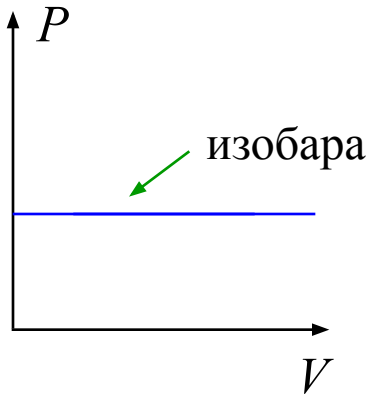


$$\frac{P}{T} = \text{const}$$

– *закон Шарля*

Процессы

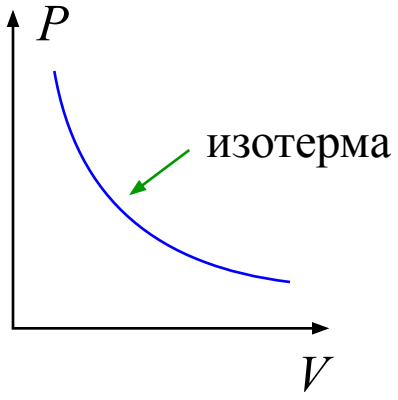
Изобарический процесс (*P* = const)



$$\frac{V}{T} = \text{const}$$

– *закон Гей-Люссака*

Изотермический процесс (*T* = const)

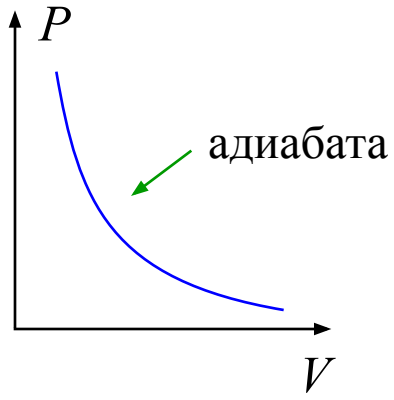


$$PV = \text{const}$$

– *закон Бойля-Мариотта*

Процессы

Адиабатический процесс (процесс без подвода и отвода тепла $\delta Q = 0$)

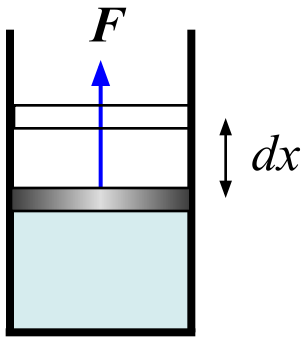


$$PV^{\gamma} = \text{const}$$

– *уравнение Пуассона (адиабаты)*

γ – *показатель адиабаты*

Работа газа



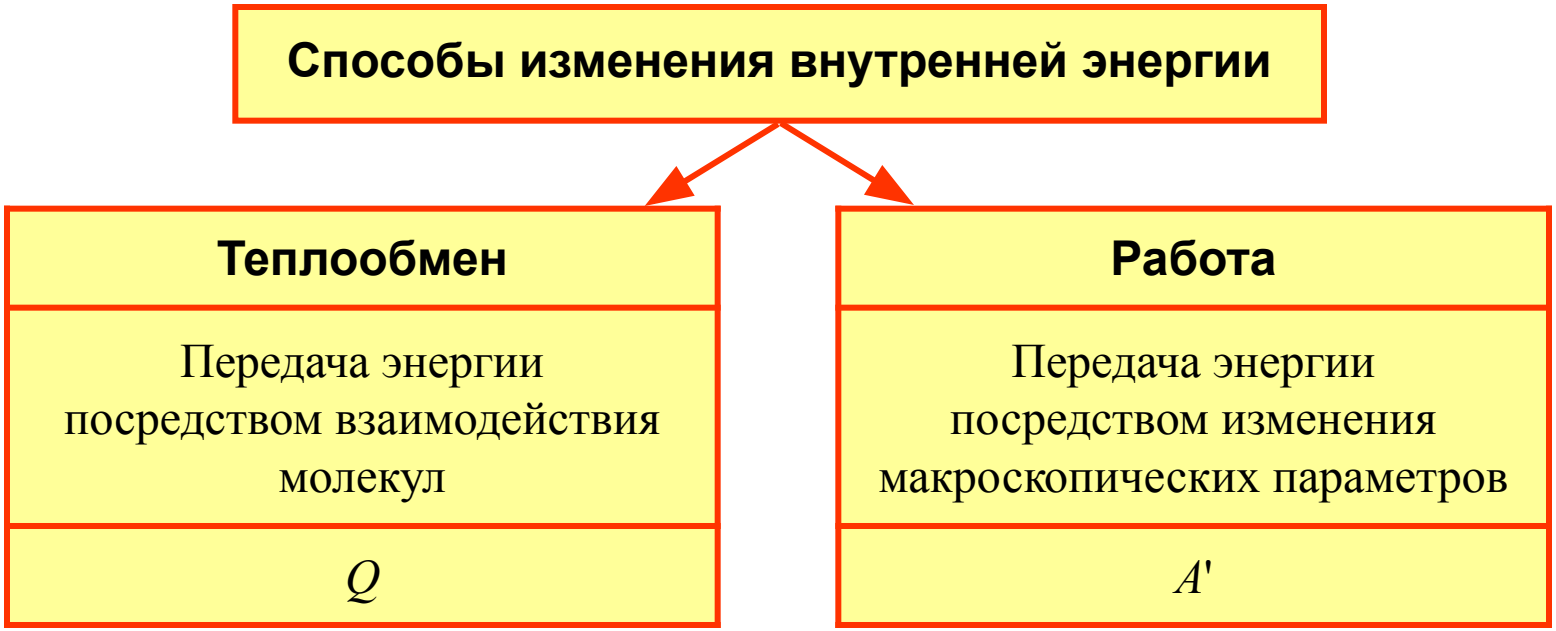
$$F = PS$$

$$\delta A = Fdx = PSdx \Rightarrow \delta A = PdV$$

Для конечного процесса

$$A = \int PdV$$

Первое начало термодинамики



Q – количество тепла, переданное газу

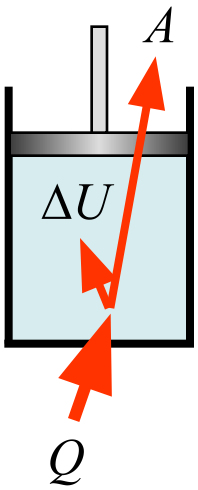
A' – работа, совершенная над газом

Первое начало термодинамики

По закону сохранения энергии

$$\Delta U = Q + A'$$

Если A – работа, совершенная газом то, с учетом $A' = -A$ ⇒



$$Q = \Delta U + A$$

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

– первое начало термодинамики

Теплоемкость газа

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad - \textit{теплоемкость}$$

$$\delta Q = dU + PdV \quad \Rightarrow \quad C = \frac{dU}{dT} + P\frac{dV}{dT}$$

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

$$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]\frac{dV}{dT}$$

$\Rightarrow$ теплоемкость есть функция процесса, из-за $\dfrac{dV}{dT}$

Теплоемкость газа

Изохорная теплоемкость $V = \text{const}$

$$\frac{dV}{dT} = 0 \quad \Longrightarrow \quad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

Изобарная теплоемкость $P = \text{const}$

$$\frac{dV}{dT} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \Longrightarrow \quad C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Теплоемкость газа

Для идеального газа

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$ – по закону Джоуля

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P}$$ – для 1 моля

$$C_P - C_V = R$$ – *уравнение Майера*

C_P, C_V – молярные теплоемкости

Адиабатический процесс. Уравнение Пуассона

$$\delta Q = C_V dT + PdV = 0 \qquad \left(\; dU = C_V dT \; \right)$$

$$dT = \frac{d(PV)}{R} = \frac{PdV + VdP}{R} \qquad \left(\; PV = RT \; \right)$$

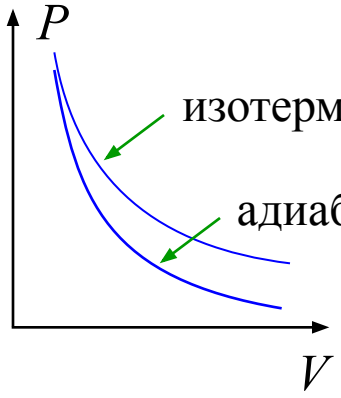
$$C_P P\,dV + C_V V\,dP = 0 \quad \Rightarrow \quad \left(\; \gamma = \frac{C_P}{C_V} \; \right)$$

$$\gamma \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0 \quad \Rightarrow \quad \left(\; \text{если } C_V = \text{const} \; \right)$$

$$\boxed{PV^{\gamma} = \text{const}} \quad – \textit{уравнение Пуассона}$$

γ – *показатель адиабаты*

Адиабатический процесс. Уравнение Пуассона



изотерма $PV = \text{const}$

адиабата $PV^{\gamma} = \text{const}$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} > 1$$

Из уравнения Менделеева- Клапейрона $PV = RT$ ⇒

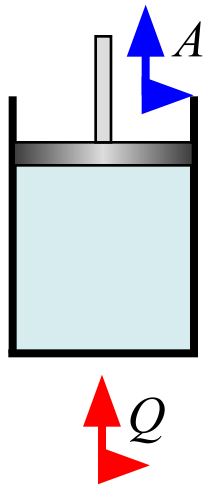
$$TV^{\gamma-1} = \text{const}$$

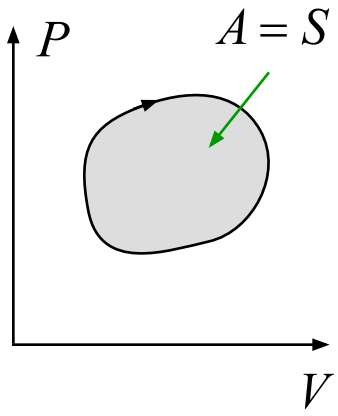
$$\frac{P^{\gamma-1}}{T^{\gamma}} = \text{const}$$

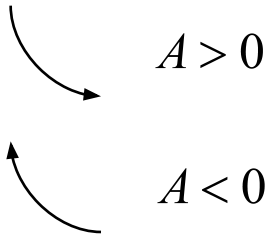
При адиабатическом сжатии газ нагревается,
при адиабатическом расширении – охлаждается

Второе начало термодинамики

Схема работы тепловой машины





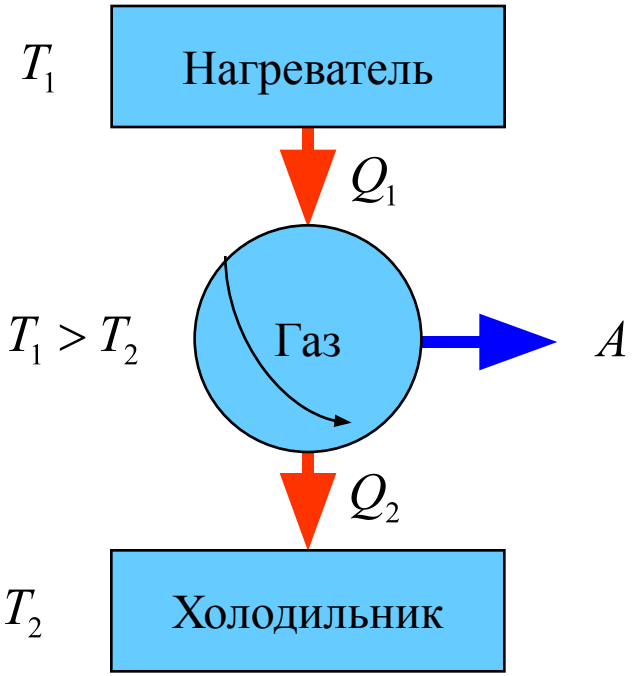


$$\oint \delta Q = \oint dU + \oint \delta A \qquad \oint dU = U_2 - U_1 = 0$$

$$Q = A$$

Второе начало термодинамики

Схема тепловой машины



$$A > 0,\ Q_1 > 0,\ Q_2 < 0$$

$$A = Q_1 + Q_2$$

$$\eta = \frac{A}{Q_1}$$

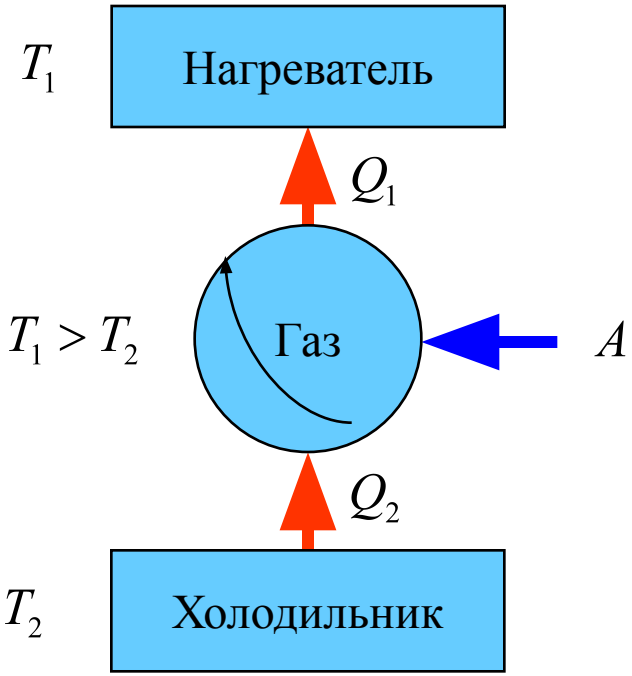
– КПД цикла

$$\eta = \frac{A}{Q_1}$$

– КПД тепловой машины

Второе начало термодинамики

Схема холодильной машины



$$A < 0,\ Q_1 < 0,\ Q_2 > 0$$

$$A = Q_1 + Q_2$$

$$\eta = \frac{A}{Q_1}$$

– КПД цикла

$$\eta' = -\frac{Q_2}{A}$$

– холодильный коэффициент

Второе начало термодинамики

Формулировки второго начала термодинамики

Невозможно создать вечный двигатель второго рода (В. Оствальд).

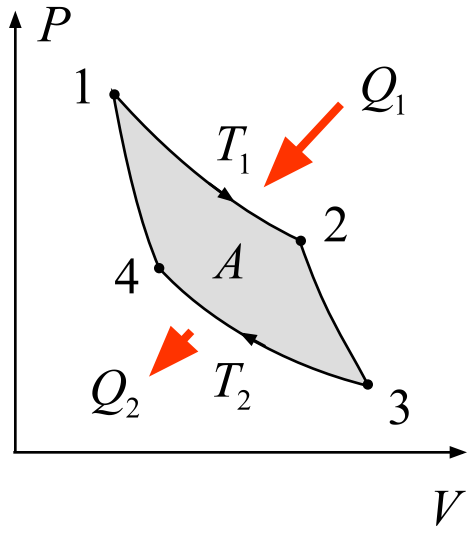
(т. е. невозможно создать двигатель, превращающий теплоту в работу в отсутствии холодильника)

КПД теплового двигателя $\eta < 1$

Теплота не может сама собой переходить от холодного тела к горячему (Р. Клаузиус).

Теплоту какого-либо тела невозможно превратить в работу, не производя никакого другого действия, кроме охлаждения этого тела (В. Томсон).

Цикл Карно и теорема Карно



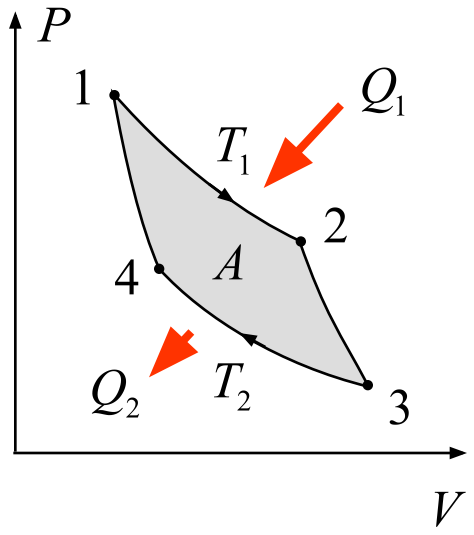
12, 34 – изотермы

23, 41 – адиабаты

Теорема Карно: КПД цикла Карно $\eta = \dfrac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = f(t_1, t_2)$

КПД цикла Карно, зависит только от температур t_1 и t_2 нагревателя и холодильника, но не зависит от устройства машины, а также от используемого рабочего вещества.

Цикл Карно и теорема Карно



Рабочее тело – идеальный газ

$$\delta Q = dU + PdV$$

При $T = \text{const}$, $dU = 0$ ⇒

$$\delta Q = PdV = RT\frac{dV}{V}$$ ⇒

$$Q_1 = RT_1 \ln\frac{V_2}{V_1} \qquad Q_2 = RT_2 \ln\frac{V_4}{V_3}$$

$$\eta = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{T_2}{T_1}\underbrace{\frac{\ln(V_4/V_3)}{\ln(V_2/V_1)}}_{=-1}$$ ⇒

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Энтропия

Для цикла Карно $\eta = \dfrac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \dfrac{T_1 - T_2}{T_1}$ ⇒ $\dfrac{Q_1}{T_1} + \dfrac{Q_2}{T_2} = 0$ ⇒

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \qquad \left(\text{для цикла Карно} \right)$$

Для любого равновесного кругового процесса

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

– *равенство Клаузиуса*

⇒ существует функция состояния S – *энтропия*

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

Энтропия

Для равновесных процессов $\left(\delta Q = TdS \right)$

$$TdS = dU + pdV$$

– *основное уравнение термодинамики*

Для не равновесных процессов

При неравновесном процессе выделяется тепло внутреннего трения $\delta Q^* \geq 0$

$$dS = \frac{\delta Q + \delta Q^*}{T} \geq \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow$$

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

– *неравенство Клаузиуса*

$$TdS \geq dU + pdV$$

– *основное неравенство термодинамики*